

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Orgánica I



TESIS DOCTORAL

**Cristaloquímica de calcogenuros metálicos con estructuras
complejas, de maclado químico y moduladas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Rebeca Varadé López

Directores

**Luis Carlos Otero Díaz
David Ávila Brande**

Madrid, 2018

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Inorgánica I



**CRISTALOQUÍMICA DE CALCOGENUROS METÁLICOS CON
ESTRUCTURAS COMPLEJAS, DE MACLADO QUÍMICO Y
MODULADAS.**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Rebeca Varadé López

Directores

Dr. Luis Carlos Otero Díaz

Dr. David Ávila Brande

Madrid, 2017

Tesis doctoral

Cristaloquímica de calcogenuros metálicos con estructuras complejas, de maclado químico y moduladas.

Directores

Dr. Luis Carlos Otero Díaz

Catedrático

Dpto. Química Inorgánica I. Facultad de CC. Químicas. (UCM)

Grupo: Preparación, Caracterización y Propiedades de Sólidos no Moleculares.

Dr. David Ávila Brande

Prof. Contratado Doctor

Dpto. Química Inorgánica I. Facultad de CC. Químicas. (UCM)

Grupo: Preparación, Caracterización y Propiedades de Sólidos no Moleculares.

Presentada por:

Rebeca Varadé López

Investigador

Grupo: Preparación, Caracterización y Propiedades de Sólidos no Moleculares.

Dpto. Química Inorgánica I. Facultad de CC. Químicas. (UCM)

Madrid 2017

Esta tesis se ha realizado gracias al proyecto concedido por el Ministerio de Educación, Cultura y Deporte titulado: “Materiales funcionales: síntesis, caracterización y propiedades” (MAT2010-19460) y al proyecto concedido por la comunidad de Madrid titulado: “Materiales para la energía: eléctricos, magnéticos y superconductores.” (Ref. S2013MIT-2753) desarrollados en el grupo de Preparación, Caracterización y Propiedades de Sólidos No Moleculares de la Universidad Complutense de Madrid.

Mi más sincero agradecimiento:

Al Departamento de Química Inorgánica I de la Universidad Complutense de Madrid y al grupo de investigación de Preparación, Caracterización y Propiedades de Sólidos No Moleculares, por darme la oportunidad de realizar este trabajo.

A los directores Dr. Luis Carlos Otero Díaz y el Dr. David Ávila Brande por sus enseñanzas, su dedicación y su paciencia.

Al CAI de Rayos X de la Universidad Complutense de Madrid, en especial al Dr. Julián Velázquez Cano, por su ayuda en lo relacionado con las medidas de difracción de Rayos X.

Al Centro de Técnicas Físicas y en especial al Dr. Julio Romero de Paz todo lo relacionado con las medidas de las propiedades magnéticas.

A la ICTS Centro Nacional de Microscopía Electrónica, en especial al Dr. Esteban Urones Garrote y al Dr. Adrián Gómez Herrero, por sus enseñanzas y colaboración.

Al laboratorio de altas presiones y al Dr. José Manuel Gallardo Amores, por su colaboración en los experimentos realizados en condiciones extremas de presión y temperatura.

Al Dr. Francisco Fernández Martínez de la ETS de Ingeniería Mecánica, Química y Diseño Industrial de la Universidad Politécnica de Madrid.

Finalmente quiero agradecer al resto de los miembros del grupo y a todos los que me han apoyado durante la realización de este trabajo.

Índice

Resumen	IX
Summary	XII
I. INTRODUCCIÓN	1
1.Introducción	3
1.1.Motivación del estudio cristalquímico.	3
1.2.Objetivos	6
II. PARTE EXPERIMENTAL	9
2. Métodos de síntesis y técnicas de caracterización.....	11
2.1. Métodos de síntesis	11
Síntesis en ampollas selladas.....	11
Descomposición de precursores en atmósferas especiales.	12
Síntesis en condiciones de alta presión hidrostática.....	14
2.2. Técnicas de caracterización.....	15
Difracción de Rayos X de polvo.	15
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	17
Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y técnicas asociadas.	17
Medidas de susceptibilidad magnética.	22
Espectroscopía de reflectancia difusa.....	22
III.RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
3. El sistema Tulio – Azufre.....	27
3.1. Efecto de la temperatura de síntesis.	36
3.2. Síntesis en condiciones de alta presión y temperatura	46
4. Estabilización de la fase γ - Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ y Gd).....	54
5. Maclado químico a nivel de celda unidad en sulfuros ternarios y cuaternarios.	66
5.1. Sistema $\text{MgS-Tm}_2\text{S}_3$	70
5.2. Sistemas $\text{EuS-Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$)	84
5.3. Sistema $\text{Nd}_6(\text{B}_{2m}[\text{C}]_{2-2m})\text{C}_2\text{S}_{14}$ ($\text{B} = \text{Mn}, \text{Al}$ y $\text{C} = \text{Ga}, \text{Al}$)	91
6. Estructuras moduladas compuestas de tipo laminar no concordante.	102

6.1. Sistema Bi/Nd-Cr-S.....	105
6.2. Sistema Pb/Nd-Nb-Se.....	116
<i>IV. RESUMEN Y CONCLUSIONES</i>	131
<i>V. BIBLIOGRAFÍA</i>	137
<i>VI. ANEXOS</i>	153
Lista de Acrónimos.....	155
Lista de publicaciones	157
Comunicaciones a congresos.....	158

Resumen

Cristaloquímica de calcogenuros metálicos con estructuras complejas, de maclado químico y moduladas

Palabras clave: *Calcogenuros metálicos, Química del estado sólido, Microscopía electrónica, Difracción de electrones.*

El estudio de los calcogenuros (sulfuros, seleniuros y telururos) de elementos lantánidos es un área de investigación activa en la actualidad. El estudio estructural de estos compuestos suscita un gran interés, ya que incluso los sistemas binarios presentan una gran complejidad observándose compuestos de estequiometrías sencillas, casos de polimorfismo, estequiometrías grotescas y disoluciones sólidas. Además, los tipos estructurales que presentan estos compuestos no son sólo los observados para los óxidos sino que presentan tipos estructurales propios. Por ello, la comprensión y descripción de estas estructuras, así como de las relaciones que existen entre ellas y con otras más sencillas es un campo de estudio de interés.

El objetivo principal de esta Tesis es el estudio cristalográfico y cristaloquímico micro y nanoestructural de calcogenuros complejos, principalmente mediante microscopía electrónica de transmisión y técnicas analíticas asociadas. Asimismo, se han refinado los parámetros de las celdas unidad promedio de las estructuras analizadas a partir de los datos de DRX de polvo microcristalino, una vez que dichos valores se han determinado de manera “directa” mediante difracción de electrones convencional o de área seleccionada (SAED).

En el sistema binario Tm-S se han obtenido los polimorfos I, II, V del Tm_2S_3 , que corresponden a los tipos estructurales δ - Ho_2S_3 , Tm_2S_3 y α - Al_2O_3 respectivamente, mediante reacción sólido-gas partiendo de nitrato de tulio y sulfuro de hidrógeno, observándose, por primera vez, la formación del polimorfo Tm_2S_3 – II en condiciones normales de presión y la del polimorfo Tm_2S_3 – V a temperatura ($T = 1173 \text{ K}$) muy inferior a la reportada. El polimorfo Tm_2S_3 -III (*tipo* – Bi_2S_3) se ha obtenido en condiciones extremas de presión observándose que la adición de CS_2 en la síntesis de alta presión conduce a la formación del polisulfuro TmS_2 (*tipo* - PbClF) y de superestructuras del mismo ($a=b=4 \times d(102)\text{TmS}_2 = 1.09 \text{ nm}$ y $c=3 \times d(010)\text{TmS}_2 = 1.14 \text{ nm}$) Se ha estudiado la solución sólida $\text{CaS-Ce}_2\text{S}_3$ para concentraciones bajas de Ca^{2+} , estabilizando la fase de *tipo* Th_3P_4 en todos los casos. Este comportamiento es análogo para los sistemas de

neodimio, samario y gadolinio. Para el sistema de cerio al aumentar la concentración de Ca^{2+} se observa un aumento de la componente cromática a^* que corresponde al rojo y de la luminosidad. Se ha analizado el sistema $\text{MgS-Tm}_2\text{S}_3$ ($\text{Mg}_{1-x}\text{Tm}_{2x/3}[\text{S}]_{x/3}$) en todo el rango de composiciones ($0 \leq x \leq 1$), observándose la formación de fases de maclado químico laminar a nivel de celda unidad de la estructura básica **tipo NaCl**: $\text{Mg}_{1-x}\text{Tm}_{2+x}\text{S}_4$ (**tipo - CaTi_2O_4**), $\text{Mg}_{1-x}\text{Tm}_{4+x}\text{S}_7$ (**tipo - Y_5S_7**) y $\text{Mg}_{2-x}\text{Tm}_{6+x}\text{S}_{11}$ (**tipo - $\text{Mn}_2\text{Y}_6\text{S}_{11}$**), así como nuevas fases intermedias como $\text{Mg}_{3-x}\text{Tm}_{8+x}\text{S}_{15}$ (**tipo - $\text{Mn}_3\text{Y}_8\text{S}_{15}$**) para valores $0.45 \leq x \leq 1.00$.

En los sistemas $\text{EuS-Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln}=\text{Tm, Yb, Lu}$), las fases adoptan el **tipo CaFe_2O_4** . Esta estructura está relacionada con el **tipo NaCl** mediante la operación cristalográfica de maclado químico y deslizamiento a nivel de celda unidad. El análisis de las imágenes HAADF-STEM sugiere que parte de los átomos de lantánido (Tm, Yb o Lu) de la columna atómica se sustituyen por Eu pero en estado de oxidación +3, situación que no ha sido descrita previamente para estas fases, por lo que su fórmula real se escribiría como $\text{Eu}(\text{Ln}_{2-x}\text{Eu}_x)\text{S}_4$. El estudio del comportamiento magnético de la muestra EuTm_2S_4 revela un comportamiento antiferromagnético para $T < 4.30 \text{ K}$.

Se ha sintetizado por primera vez la fase $\text{Nd}_6\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{2.8}\text{S}_{14}$ así como la fase isoestructural $\text{Nd}_6\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_{14}$. Ambas presentan el tipo estructural **anti - Ru_7B_3** con los huecos octaédricos y tetraédricos ocupados. Para ambas fases se han investigado las propiedades magnéticas, observándose un comportamiento paramagnético entre los 50 y 300 K. A bajas temperaturas la desviación de la ley de Curie-Weiss, se puede asignar a un orden antiferromagnético dentro de las cadenas aisladas de Mn^{2+} , cuya magnitud atendiendo al valor absoluto de la constante de Weiss, disminuye en la fase $\text{Nd}_6(\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.8}[\text{S}]_{0.4})\text{Al}_2\text{S}_{14}$ debido al desorden Mn^{2+} , Al^{3+} y vacantes dentro de las cadenas de octaedros.

Se han sintetizado dos nuevas fases $(\text{Bi}_{0.39}\text{Nd}_{0.61}\text{S})_{1.24}\text{CrS}_2$ y $[(\text{Pb}_{0.46}\text{Nd}_{0.47})\text{Se}]_{1.14}(\text{Nb}_{1.07}\text{Se}_2)_2$ que presentan una estructura modulada compuesta de tipo laminar no concordante. El estudio mediante microscopía electrónica y técnicas asociadas nos ha permitido proponer un modelo estructural para cada una de ellas. En ambos casos las estructuras se componen de dos subredes. La subred Q, está formada por láminas {AX} de 2 átomos de espesor **tipo NaCl** orientadas en la dirección $\langle 100 \rangle$ mientras que la subred H está formada por láminas {BX₂} de 3 átomos de espesor. Para B = Cr, estas láminas presentan el **tipo NaCl** y se encuentran orientadas en la dirección $\langle 111 \rangle$ mientras para B = Nb, las láminas presentan el tipo **2H-MoS₂**. El compuesto $(\text{Bi}_{0.39}\text{Nd}_{0.61}\text{S})_{1.24}\text{CrS}_2$ presenta una secuencia de capas ...QH,QH...mientras que el compuesto $[(\text{Pb}_{0.46}\text{Nd}_{0.47})\text{Se}]_{1.14}(\text{Nb}_{1.07}\text{Se}_2)_2$ presenta una secuencia de apilamiento ...QHHQHH, QHHQHH ... disponiéndose las láminas H según el politipo **3R - NbSe₂**. En ambos casos los cationes de la subred Bi/Nd y Pb/Nd Q se distribuyen al azar.

El estudio de estos sistemas aporta nuevos datos que nos ayudan en la comprensión de las relaciones: síntesis – estructura y estructura – composición. El uso de operaciones cristalográficas sencillas ha permitido describir algunas estructuras complejas en base a otras más sencillas, destacando que la microscopía electrónica de transmisión y técnicas asociadas es una herramienta indispensable para el estudio cristalquímico de estos sistemas.

Summary

Crystal Chemistry Study on Metal chalcogenides: complex structures, chemical twinning and misfit structures.

Keywords: *Metal chalcogenides, Solid state chemistry, Electron microscopy, Electron diffraction.*

The study on rare earth chalcogenides (sulphides, selenides and tellurides) is an active area nowadays. The structural study of these compounds is interestingly because, even the binary systems, present a great complexity, finding simple stoichiometries, polymorphism, grotesque stoichiometries and solid solutions. Moreover, the structural types exhibited by these compounds are not only those of the oxides but also they present particular ones. For this reason, the description and understanding of these structures, as well as their relationship and the relationship with others simpler structures is a wide and active research field.

The main goal of this thesis is the crystallographic and crystal-chemical study and the micro and nanostructural characterization of complex chalcogenides, mainly by transmission electron microscopy and the associated analytical techniques. Besides, X- ray powder diffraction data were employed to refine the average unit cell parameters previously determined ‘directly’ by means of conventional or selected area electron diffraction (SAED).

In the binary system Tm-S, the polymorphs Tm₂S₃ - I, II and V (***δ* - Ho₂S₃, Tm₂S₃ and *α* - Al₂O₃ types respectively**) have been synthesized by solid-gas reactions. Here we report, for the first time, the synthesis of the polymorph Tm₂S₃ - II under normal pressure conditions and the polymorph Tm₂S₃ - V at a temperature (T = 1173 K) well below the reported in the literature for this compound. The polymorph Tm₂S₃ - III (***Bi*₂S₃ type**) was obtained at high-pressure conditions and the addition of CS₂ during the high-pressure synthesis lead to the polysulphide TmS₂ (***PbClF* – type**) and new superstructures of this high-pressure phase (a = b = 4 x d (102) TmS₂ = 1.09 nm and c = 3xd (010) TmS₂ = 1.14 nm).

The CaS-Ce₂S₃ solid solution for low concentrations of Ca²⁺ has been studied, stabilizing the ***Th₃P₄* type** phase in all cases. This behavior is analogous to the neodymium, samarium and gadolinium systems. Regarding the colorimetric properties, for the cerium system the increase of Ca²⁺ concentration leads to an increase in both the a* (red component) and lightness chromatic components.

The system $\text{MgS-Tm}_2\text{S}_3$ ($\text{Mg}_{1-x}\text{Tm}_{2x/3}[\]_{x/3}\text{S}$; $0 \leq x \leq 1$) has also been analyzed, but in the whole composition range ($0 \leq x \leq 1$). Here, some interesting chemical twinning at unit cell level phases based on the **NaCl-type** structure have been found such as: $\text{Mg}_{1-x}\text{Tm}_{2+x}\text{S}_4$ (**CaTi₂O₄-type**), $\text{Mg}_{1-x}\text{Tm}_{4+x}\text{S}_7$ (**Y₅S₇-type**) and $\text{Mg}_{2-x}\text{Tm}_{6+x}\text{S}_{11}$ (**Mn₂Y₈S₁₁-type**) and $\text{Mg}_{3-x}\text{Tm}_{8+x}\text{S}_{15}$ (**Er₃Y₈S₁₅-type**), as well as new intermediate phases: i.e. $\text{Mg}_{3-x}\text{Tm}_{8+x}\text{S}_{15}$ (**Mn₃Y₈S₁₅-type**) for $0.45 \leq x \leq 1.00$. We have used the concept of chemical twinning on the unit cell level to simplify the large unit cells found in this system

The phases synthesized in the systems $\text{EuS-Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln}=\text{Tm, Yb, Lu}$) adopt the **CaFe₂O₄-type** structure and can be more easily described as a glide twinning structure of the **NaCl-type** structure. The careful analysis of the HAADF-STEM images suggest a partial substitution along the lanthanide columns (Tm, Yb o Lu) by Eu cations but in 3+ oxidation state, a situation not described before for these systems yielding a real composition $\text{Eu}(\text{Ln}_{2-x}\text{Eu}_x)\text{S}_4$. The study of the magnetic behavior of EuTm_2S_4 reveals an antiferromagnetic behavior for $T < 4.30$ K.

The new compound $\text{Nd}_6\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{2.8}\text{S}_{14}$ as well as the isostructural phase $\text{Nd}_6\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_{14}$ have been successfully synthesized, both belonging to the large family of compounds with anti-stuffed **Ru₇B₃-type**, which can be described as a cyclic twinned structure. The susceptibility measurements show a paramagnetic behavior between 50 and 300 K of both phases. At low temperatures, the deviation of the Curie-Weiss law can be assigned to an antiferromagnetic ordering within the isolated Mn^{2+} chains with a magnitude of this ordering, taking into account the absolute value of the Weiss constant, lower in the $\text{Nd}_6(\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.8}[\]_{0.4})\text{Al}_2\text{S}_{14}$ phase due to the disorder between Mn^{2+} , Al^{3+} and vacancies within the octahedral chains.

Finally, two new misfit layered compounds with average compositions $\{(\text{Nd,Bi})\text{S}\}_{1.24}\text{CrS}_2$ and $\{(\text{Nd,Pb})\text{Se}\}_{1.14}(\text{NbSe}_2)_2$ have been synthesized. Their study by electron microscopy and associated techniques allows us to propose an idealized model for each phase. In both cases, the structures are composed by two sub-cells. The Q sub cell Q formed by $\{\text{AX}\}$, 2 atoms thick, **NaCl type** layers, oriented along the $\langle 100 \rangle$ direction, while the H sub-cell is formed by $\{\text{BX}_2\}$ layers 3 atoms thick. When $\text{B} = \text{Cr}$, the structure of the layer corresponds to the **NaCl type** structure oriented in the direction $\langle 111 \rangle$, whereas for $\text{B} = \text{Nb}$, those layers adopt the **2H-MoS₂ type**.

The sequence of the layers found for the compound $(\text{Bi}_{0.39}\text{Nd}_{0.61}\text{S})_{1.24}\text{CrS}_2$ is ... QH, QH... , whereas a more complicated stacking sequence ... QHHQHH, QHHQHH... is determined for

$[(\text{Pb}_{0.46}\text{Nd}_{0.47})\text{Se}]_{1.14}(\text{Nb}_{1.07}\text{Se}_2)_2$, where adjacent H layers adopt the 3R - NbSe_2 polytype. In both cases, the cations Bi/Nd and Pb/Nd are randomly distributed within the Q sub-cell.

The study of these systems provides new data that help us to understand the synthesis - structure and structure – composition relationships. The use of simple crystallographic operations allows to simplify the description of complex structures on the basis of simpler ones. Transmission electron microscopy and associated techniques appear as a very powerful tool for the crystal-chemistry study of these systems.

I. INTRODUCCIÓN

1. Introducción

En esta memoria de tesis doctoral se recogen los resultados de la investigación estructural realizada sobre calcogenuros, en concreto sulfuros y seleniuros, de elementos lantánidos y otros elementos metálicos.

1.1. Motivación del estudio cristaloquímico.

Los 17 elementos que forman el grupo de las tierras raras: Y, Sc, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu; fueron descubiertos entre 1794 y 1945 (Gschneidner et al. 1995). Sus propiedades químicas, derivadas de su configuración electrónica: Sc $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$; Y $[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$; Ln $[\text{Xe}] 4f^x 5d^y 6s^2$ ($0 \leq x \leq 14$ e $y = 0$ ó 1), son muy similares lo que los hace difíciles de separar. Estos elementos dan lugar a un variado tipo de compuestos como calcogenuros, compuestos intermetálicos, haluros complejos, hidruros, nitruros y óxidos binarios y mixtos.

Los calcogenuros, son aquellos compuestos en los que el anión es un elemento del grupo XVI de la tabla periódica. Aunque en rigor los óxidos pertenecen a este grupo, se suele utilizar el término para los compuestos de azufre, selenio y telurio. El interés en el estudio de sulfuros, seleniuros y telururos radica en que las propiedades son similares para compuestos análogos mientras que en el caso de los óxidos es muy diferente. Esto se debe a la diferencia en electronegatividad y polarizabilidad de los aniones (Makovicky 2006): ($\chi_{\text{O}^{2-}} = 3.44 \text{ u.a.}$, $\chi_{\text{S}^{2-}} = 2.58 \text{ u.a.}$, $\chi_{\text{Se}^{2-}} = 2.55 \text{ u.a.}$; $\alpha_{\text{O}^{2-}} = 3.88 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, $\alpha_{\text{S}^{2-}} = 10.20 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, $\alpha_{\text{Se}^{2-}} = 10.50 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$) Estos valores de polarizabilidad determinan un mayor carácter iónico para los óxidos frente al resto de calcogenuros.

La química de los calcogenuros de tierras raras es muy compleja ya que se dan casi todos los tipos estructurales. Existe una gran variedad de entornos de coordinación posibles para los cationes (fig. 1.1). Octaedro y prisma trigonal en coordinación VI; prisma trigonal apicado en coordinación VII; antiprisma cuadrado, bisdisfenoide y prisma trigonal biapicado en coordinación VIII, prisma trigonal triapicado en coordinación IX y tetraedro truncado en coordinación XII. Aparte de existir una gran cantidad de estequiometrías diferentes, con posibilidad de disoluciones sólidas, además el polimorfismo es un fenómeno habitual (Flahaut 1979; Hyde and Andersson 1989; Eliseev and Kuz'michyeva 1990; Borisov et al. 1998; Kuz'micheva and Matveenko 2001; Mitchell and Ibers 2002; Borisov et al. 2012, 2014).

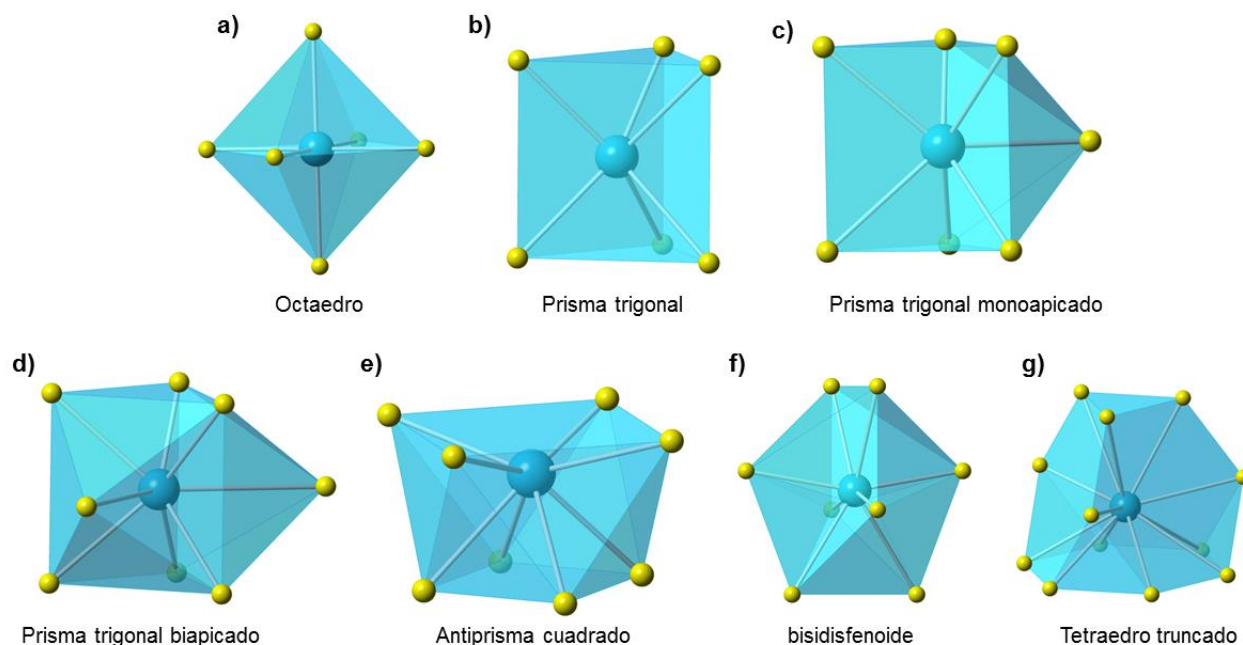


Figura 1.1. Entornos de coordinación de los elementos lantánidos. **a)** octaedro (NC VI) **b)** prisma trigonal (NC VI) **c)** prisma trigonal apicado (NC VII) **d)** prisma trigonal biapicado (NC VIII) **e)** antiprisma cuadrado (NC VIII) **f)** bisidisfenoide (NC VIII) **g)** tetraedro truncado (NC XII)

Las relaciones entre distintos compuestos son la base de los modelos que permiten predecir la existencia de nuevos compuestos y nuevos tipos estructurales. Así, distintos compuestos pueden presentar el mismo tipo estructural, isomorfismo (Tutton 1926), o un compuesto puede presentar distinta estructura cristalina (polimorfismo).

Relacionado con el isomorfismo aparece el término de serie homóloga introducido por Magnéli (Magneli 1953). Las cuáles pueden expresarse mediante fórmulas generales y construirse en principios estructurales comunes. En este caso los compuestos presentan distinta composición y la relación entre los miembros de la serie puede ser de dos tipos (Makovicky 1989): de adición o de ajuste variable. En el caso de las series homólogas por adición, son series en las que el tipo o tipos de bloques constituyentes y los principios que definen sus relaciones se preservan pero el tamaño de los bloques varía incrementándose al variar el número de poliedros de coordinación básicos en ellos. Los bloques pueden ser iguales o distintos; en el segundo caso se forman series polisomáticas (Thompson 1978) en las que los compuestos están formados, al menos, por dos tipos distintos de bloques. Las series denominadas de ajuste variable corresponden a los compuestos se caracterizan por ser estructuras formadas por dos tipos de láminas (o columnas), mutuamente no conmensurables, en las que m periodos de una lámina (o columna) y n periodos de la otra coinciden, definiendo una gigantesca celda unidad (Makovicky 1989)

Los mecanismos de formación que dan lugar a las series homólogas pueden clasificarse en:

- Intercrecimiento de los distintos bloques (Wadsley 1964; Andersson and Hyde 1974).
- Planos de cizalladura (Crystallographic Shear) (Wadsley 1964) Los bloques adyacentes de la estructura parental están desplazados entre ellos.

Por otra parte Hyde et al. (Hyde et al. 1974) definieron el maclado químico a nivel de celda unidad (cell- twinning), en el cual la celda unidad queda definida por el número y distribución de los planos de macla.

Los sistemas maclados a nivel de celda unidad pueden subdividirse a la vez en sistemas maclados en diagonal (mediante ejes de rotación y helicoidales); mediante un plano de reflexión (con o sin deslizamiento); sistemas maclados por cizalladura: en escalón o por cizalladuras alternadas; y sistemas maclados de tipo cíclico, en los que los planos de macla se encuentran asociados a ejes de rotación.

Estos conceptos se han utilizado a lo largo de la presente memoria para explicar las diferentes estructuras encontradas y las relaciones entre ellas y con otras más sencillas.

Desde el punto de vista de las propiedades, el estudio de los calcogenuros es también un área activa. En el caso de los lantánidos, los orbitales implicados en formar los enlaces son los s y los d; mientras que los orbitales 4f se encuentran parcialmente ocupados, propiciando la aparición de propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas. Por otro lado, está el efecto de la contracción lantánida que da lugar a una variación lineal en las propiedades exhibidas y por tanto a la posibilidad de modular dichas propiedades. Entre las propiedades exhibidas por los sulfuros y seleniuros se encuentran la termoelectricidad (Gao et al 2012), la superconductividad a baja temperatura (Wiegers and Meerschaut 1992; Rouxel et al. 1995; Oviedo et al. 1998), la fosforescencia y sus propiedades ópticas que permiten su uso como pigmentos y en óptica no lineal (Berte 2001, Guo et al. 2009).

1.2. Objetivos

El objetivo principal de esta tesis fue la síntesis de calcogenuros de estructura compleja y su estudio cristalográfico y cristalquímico, principalmente mediante microscopía electrónica de transmisión y técnicas analíticas asociadas. Nuestra motivación principal es tratar de entender porque los sistemas se comportan como los vemos *under the microscope*. Además se establecieron objetivos más concretos para cada sistema estudiado:

Sistema tulio-azufre.

Estudio de la evolución estructural del sistema tulio – azufre a partir del precursor $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ tratado con H_2S en un rango de temperaturas entre 773 K y 1273 K para la formación de oxisulfuros y sulfuros TmS_x y finalmente estabilizar el polimorfo de alta temperatura: $\text{Tm}_2\text{S}_3 - \text{I}$. El efecto de la presión en la estructura del $\text{Tm}_2\text{S}_3 - \text{I}$ y su singular comportamiento polimórfico.

Estabilización de la fase γ - Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ y Gd).

Estabilización de la fase γ – Ce_2S_3 (**tipo Th_3P_4**) mediante la inserción de calcio. Comparación con los sistemas para $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ y Gd . Estudio de las propiedades ópticas.

Maclado químico a nivel de celda unidad en sulfuros ternarios y cuaternarios.

En este capítulo se estudian tres sistemas que se pueden describir y entender a partir de la operación cristalográfica de maclado químico a nivel de celda unidad (*Chemical twinning on the unit cell level - CTP*) aplicada a estructuras básicas sencillas con empaquetamientos compactos cúbicos o hexagonales de los aniones.

Sistema $\text{MgS-Tm}_2\text{S}_3$: se estudia la evolución estructural de la disolución sólida ($\text{Mg}_{1-x}\text{Tm}_{2x/3}[\]_{x/3}\text{S}$; $0 \leq x \leq 1$) cuyas estructuras pueden describirse a partir del **tipo NaCl** .

Sistemas $\text{EuS-Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$): Estudio del efecto estructural del cambio del catión lantánido.

Sistemas $\text{Nd}_6(\text{B}_{2m}[\]_{2-2m})\text{C}_2\text{S}_{14}$ ($\text{B} = \text{Mn}, \text{Al}$ y $\text{C} = \text{Ga}, \text{Al}$): Síntesis de las fases de composición nominal $\text{Nd}_6\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_{14}$ y $\text{Nd}_6\text{Mn}_{1.8}\text{Al}_2\text{S}_{14}$, estudio estructural y de las propiedades magnéticas.

Estructuras moduladas compuestas de tipo laminar no concordantes o de misfit.

Síntesis de las fases con estructuras moduladas compuestas de tipo laminar no concordante y estequiometría $(\text{AX})_{1+\delta}(\text{BX}_2)_n$ para $\text{A} = \text{Bi}, \text{Nd}$; $\text{B} = \text{Cr}$; $\text{X} = \text{S}$, $n = 1$ y $\text{A} = \text{Pb}, \text{Nd}$; $\text{B} = \text{Nb}$,

X = Se, $n = 2$. Determinación estructural de las fases obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y en modo barrido con corrector en la lente condensadora, con el fin de interpretar la posible presencia de defectos extensos, intercrecimientos y modulaciones conmensurables e inconmensurables.

II. PARTE EXPERIMENTAL

2. Métodos de síntesis y técnicas de caracterización

Este capítulo está dedicado a exponer como se ha realizado la parte experimental de la Tesis Doctoral. El capítulo se encuentra dividido en dos partes: la primera trata sobre los métodos de síntesis donde se explica de forma general los distintos métodos utilizados; la segunda describe las técnicas de caracterización; de ellas se explican sus fundamentos señalando la información que proporcionan.

2.1. Métodos de síntesis.

La elección del método de síntesis requiere una especial atención, ya que es la primera etapa a optimizar para obtener nuevas fases u otras ya existentes con mayores rendimiento, pureza o en condiciones de síntesis más suaves. En el caso de los calcogenuros, es de vital importancia evitar la oxidación de las muestras. Así pues, en este trabajo, como alternativa al clásico método cerámico se han empleado los siguientes métodos: síntesis en ampollas selladas, descomposición de precursores en atmósferas especiales (Cheetham et al. 1988) síntesis en condiciones de alta presión hidrostática (Cheetham et al. 1988; Lesley E. Smart and Elaine A. Moore. 2005). A continuación se describe detalladamente cada uno de ellos.

Síntesis en ampollas selladas.

Es una variación del clásico método cerámico; recordemos que en dicho método se parte de unos reactivos que cumplen que todos los elementos que componen el producto se encuentran en los reactivos en la cantidad estequiométrica necesaria. Una vez mezclados homogéneamente los reactivos se tratan en condiciones de alta temperatura y largos tiempos; con el fin de favorecer la cinética de la reacción se realizan moliendas intermedias.

El motivo para el empleo de ampollas cerradas es la elevada volatilidad de alguno de los reactivos. Por lo que los reactivos se mezclan en las cantidades estequiométricas exceptuando aquellos que son volátiles en las condiciones de tratamiento; selenio y azufre en nuestro caso; de los que se añade un exceso de entre un 10 y un 12%. La mezcla se homogeniza mediante molienda mecánica y seguidamente se introduce en una ampolla de cuarzo que es evacuada ($p \sim 10^{-4}$ torr) y sellada en condiciones de vacío dinámico empleando la llama de un soplete. La ampolla se coloca en un horno tubular, donde se somete al tratamiento térmico correspondiente.

Este tipo de síntesis se ha empleado para la obtención de fases con estequiometrias inusuales como el $\text{Tm}_{15}\text{S}_{22}$ y los compuestos de estructura compuesta inconmensurable (Zhang and Franzen 1991; Gomez-Herrero 2012).

Descomposición de precursores en atmósferas especiales.

En este método (Urones-Garrote 2006) se utilizan como precursores compuestos con bajas temperaturas de descomposición. Dichos precursores se descomponen en presencia de una corriente de gas (este gas puede ser inerte o reactivo). Este método permite reducir la temperatura de síntesis respecto al método cerámico tradicional.

En nuestro caso hemos utilizado los nitratos y/o acetatos de los cationes como precursores. Una vez pesadas las cantidades estequiométricas, se homogenizan mediante molienda mecánica en un mortero de ágata. El polvo resultante se coloca en una navecilla de grafito que se introduce en el reactor.

El tratamiento térmico de las nuestras muestras consta de dos etapas (Urones-Garrote 2006). En la primera, se descomponen los precursores a baja temperatura (723-773 K durante 1-2 h) y seguidamente se incrementa hasta alcanzar la temperatura final de síntesis durante 1h. En la segunda, tras una molienda en mortero de ágata y homogeneización del sólido se procede a un nuevo tratamiento térmico, en general, durante 5 h con el fin de conseguir completar la reacción. Durante el proceso de síntesis, se hace pasar una corriente de Ar burbujeado en CS_2 ($20 \text{ cm}^3/\text{min}$) y H_2S al 10% en Ar ($50 \text{ cm}^3/\text{min}$). El empleo de CS_2 se basa en las observaciones experimentales; desde el punto de vista termodinámico la reacción de los óxidos con CS_2 es más favorable que con H_2S (Henderson et al. 1967). Otras observaciones indican que la presencia de carbono favorece la formación de los sulfuros, postulándose el CS como intermedio en las reacciones con H_2S como gas reactivo (Eastman et al. 1950). Este procedimiento permite reducir de manera drástica la temperatura de síntesis respecto al mismo tratamiento sobre los correspondientes óxidos (Picon and Cogne. 1931; Ohta et al. 2004).

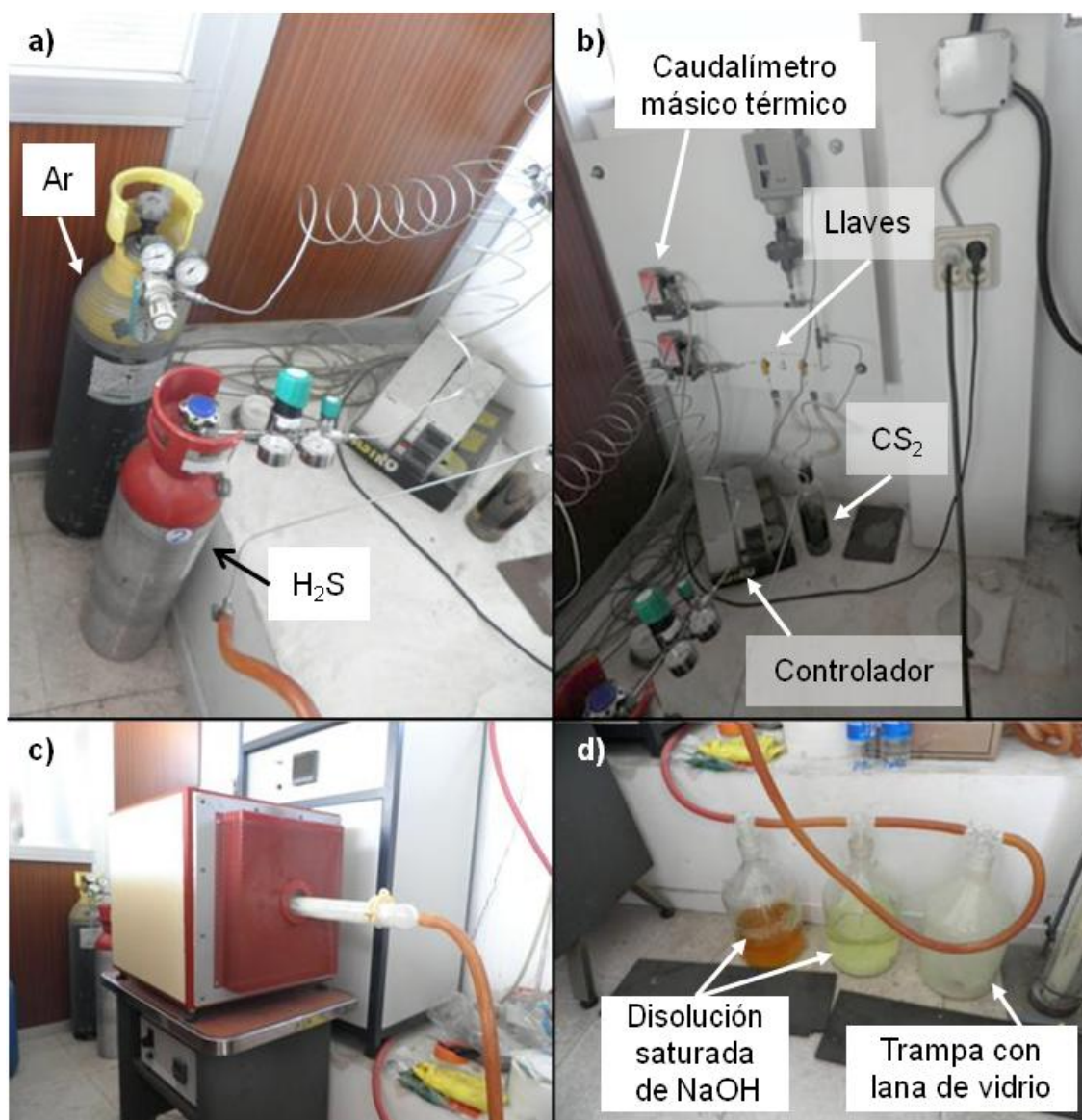


Figura 2.1. Sistema diseñado para la obtención de sulfuros. a) Zona de abastecimiento de gases. b) Zona para la regulación del caudal. c) Reactor. d) Zona de neutralización de gases

El sistema utilizado para este tipo de síntesis consta principalmente de cuatro zonas. La primera es el sistema de abastecimiento de gases (figura 2.1a.). Se compone de las botellas de Ar y H₂S (10%)/Ar y sus respectivos reguladores. La segunda es el sistema para la regulación del caudal (figura 2.1b.). En ella se encuentran dos caudalímetros de tipo másico térmico y el controlador que permiten fijar el caudal deseado. En esta zona también se encuentra un frasco lavador que contiene CS₂. El paso del caudal de Ar por este frasco lavador se regula mediante dos llaves de paso. La tercera zona, es el reactor (figura 2.1c.). Un horno tubular equipado con un tubo de cuarzo capaz de alcanzar temperaturas de 1373 K. La última zona corresponde a la neutralización de gases (figura 2.1d.) y está compuesta por tres frascos lavadores interconectados. El primer frasco lavador contiene lana de vidrio, en él queda cualquier tipo de residuo sólido que pueda

haber sido arrastrado por la corriente de gas; mientras que el segundo y el tercero contienen una disolución saturada de NaOH que al reaccionar con el exceso de H_2S , lo neutraliza produciendo Na_2S (que precipita y puede ser recuperado) y agua. Además estos frascos actúan también como testigos, ya que el burbujeo indica la ausencia de fugas en el sistema.

Síntesis en condiciones de alta presión hidrostática

En este método se parte de una pequeña cantidad de compuesto que se somete a altas presiones mediante la utilización de prensas. Actualmente se puede combinar con el uso de altas temperaturas. La síntesis en condiciones de alta presión y alta temperatura es una herramienta importante en la química del estado sólido; ya que permite la estabilización de estados de oxidación e índices de coordinación poco comunes en condiciones normales. En algunos casos permite aumentar la reactividad de algunos compuestos. Otra vertiente de este método es la inducción de transiciones, irreversibles y reversibles, de fase.

En nuestro caso se ha utilizado principalmente para la obtención de fases de los sulfuros que no se forman en condiciones normales de presión. Con este fin los sulfuros, obtenidos mediante la descomposición de precursores en atmósfera especial, se introdujeron en una cápsula de oro o platino de 2 mm de diámetro por 5 mm de alto. Este cilindro junto con un cilindro hueco de alúmina, dos tapones de alúmina, un horno de grafito, dos conos de pirofilita y dos anillos de teflón componen la celda de presión (figura 2.2b); que se introdujo en una prensa tipo Belt (Range and Leeb 1975) (figura 2.2a). Esta prensa permite el tratamiento de la muestra a presiones de hasta 8 GPa y 1523 K.

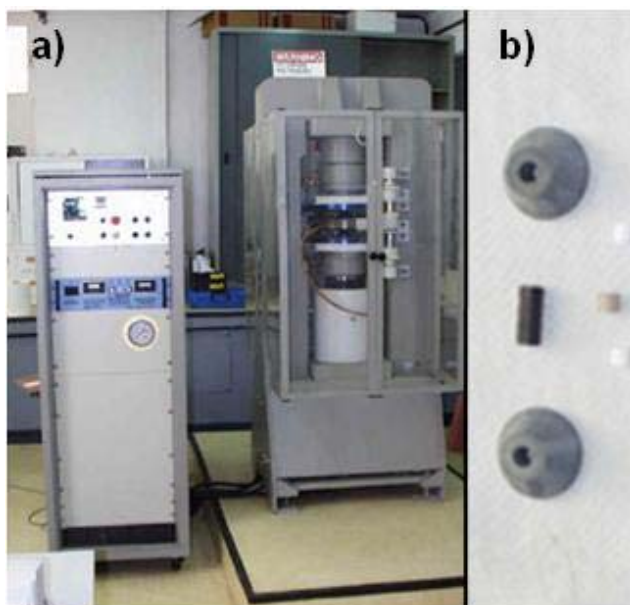


Figura 2.2. a) Prensa Belt. b) Componentes de la celda de presión. Imágenes cedidas por el Laboratorio de Altas Presiones. Facultad de Ciencias Químicas. UCM.

2.2. Técnicas de caracterización.

Las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de los productos obtenidos se fundamentan en los fenómenos que se producen cuando una radiación electromagnética o un haz de electrones interacciona con la materia. Una de las ventajas de estas técnicas es que son de carácter no destructivo; la muestra puede recuperarse tras realizar el estudio; aunque en algunos casos esto no es posible (TEM, SEM) debido a la preparación previa que requiere la muestra. Sin embargo, la cantidad de muestra requerida es muy pequeña (unos miligramos) y a cambio se puede obtener una gran cantidad de información.

Difracción de Rayos X de polvo.

La difracción de rayos X de polvo (Hammond 2001) permite obtener información estructural promedio de la muestra ya que los cristales que componen el polvo se encuentran orientados al azar. La técnica se basa en la desviación que sufren los rayos X al interactuar con la materia (figura 2.3).

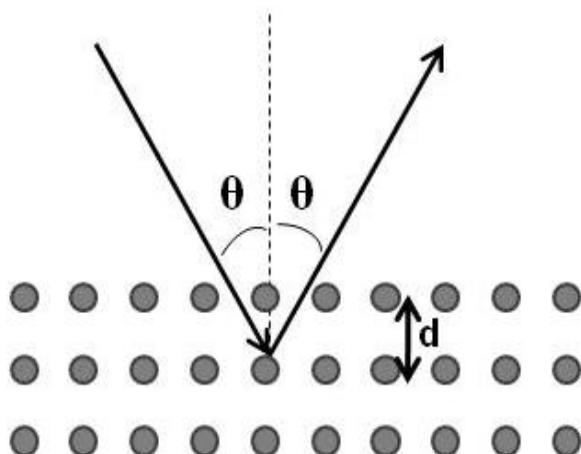


Figura 2.3. Esquema de la difracción en un sólido. Los átomos se representan con círculos grises; los haces incidente y reflejado se representan con flechas negras. El plano de reflexión corresponde con la línea discontinua. θ corresponde al ángulo de incidencia (que es igual al de reflexión) y d es la distancia entre planos cristalinos.

El fenómeno de la difracción viene regido por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (\text{ec. 2.1})$$

Donde n representa el orden de difracción, λ la longitud de onda incidente, d la distancia entre planos cristalinos y θ el ángulo de difracción.

En el caso de los difractogramas de sólidos cristalinos se observan máximos bien definidos. El número de máximos de cada fase y el ángulo al que aparecen están relacionados con el espaciado de los planos del sólido, mientras que la intensidad depende del tipo de átomos que componen los planos cristalinos. La anchura de los máximos, se relaciona a su vez con el orden de la estructura. Un ensanchamiento de los máximos es característico de la presencia de desorden en los cristales o de tamaños de partícula nanométricos.

En la actualidad existen bases de datos donde se recogen los difractogramas de las sustancias conocidas como la ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Por comparación del diagrama de difracción de una muestra con las fichas de las bases de datos se puede identificar el compuesto o compuestos que componen la muestra; sin embargo, en algunos casos sólo es posible encontrar compuestos isoestructurales.

Aunque esta comparación puede realizarse a partir de los valores 2θ y la intensidad de las reflexiones experimentales con las fichas de compuestos depositados en la base de datos, en la actualidad se utilizan programas como X'Pert High Score que permiten la visualización y comparación de los ambos tipos de difractogramas. Asimismo, la comparación de difractogramas tomados en distintas etapas se utiliza para seguir de una manera rápida la evolución de las reacciones. Por otra parte, a partir de los difractogramas experimentales y un modelo tentativo de la estructura, programas como CHEKCELL y FullProf permiten el refinamiento de parámetros de la celda unidad y de la estructura media respectivamente.

Para recoger los difractogramas de rayos X de polvo se han utilizado los siguientes equipos localizados en el CAI de Difracción de rayos X de la Universidad Complutense de Madrid:

- Difractómetro Siemens F5000 con fuente de cobre, $\lambda=0.15418\text{nm}$. El barrido de ángulos se realizó para valores de 2θ entre 5 y 70° , tamaño de paso 0.04° y tiempo de conteo 1 s.
- Difractómetro PANalytical X'PERT PRO (figura 2.4) con fuente de cobre, $\lambda=0.15418\text{ nm}$. El barrido de ángulos se realizó para valores de 2θ entre 5 y 70° , tamaño de paso 0.02° ó 0.04° , tiempo de conteo 1s y tiempo de rotación de la muestra de 4 s/vuelta.
- Difractómetro PANalytical X'PERT PRO MPD alfa 1 con fuente de cobre, radiación monocromática $K\alpha_1 = 0.15406\text{ nm}$. El barrido de ángulos se realizó entre 5 y 120° , tamaño de paso 0.017° y tiempo de conteo de 600s.



Figura 2.4. Difractómetro PANalytical X'PERT PRO.
Imagen cedida por el CAI de Difracción (UCM)

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido proporciona información sobre la morfología de la muestra y el tamaño de las partículas que la componen. La técnica se basa en la recolección de los electrones secundarios (SE) y retrodispersados (BSE). Mientras los electrones secundarios de energía inferior a los 50 eV proporcionan la información sobre la topología de la muestra; los electrones retrodispersados, cuya energía depende del átomo con el que chocan elásticamente, proporcionan información sobre la composición. La información de los electrones retrodispersados se refleja en las imágenes como distintas intensidades.

Para efectuar su observación, se coloca cinta conductora de doble cara en un portamuestras de cobre y sobre ésta se deposita un poco de muestra. En el caso de muestras aislantes, se vaporiza una fina capa de oro o carbono (10 – 25 nm) sobre la muestra para hacerla conductora y evitar que se cargue durante la observación.

El equipo utilizado para analizar las muestras ha sido (fig. 2.6):

- JSM 6335F. Dotado de un detector SEI que para una distancia de trabajo de 4 mm posee una resolución de 1.5nm para un voltaje de 15 kV y de 0.5 nm para 1 kV. Además está equipado con un sistema EDS. Las condiciones utilizadas han sido: Una distancia de trabajo de 15 mm y un voltaje de aceleración 10-12 kV.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y técnicas asociadas.

La microscopía electrónica de transmisión permite el estudio de la estructura de los materiales a escala subnanométrica. Esta información se complementa con la de las técnicas analíticas asociadas (XEDS/EELS/HAADF/ABF/ADF), que permiten analizar otras características; por ejemplo: la composición de la muestra o los estados de oxidación de los iones. Debido a su importancia y su amplia aplicación en el estudio de materiales, existen monografías que explican en detalle estas técnicas (Andrews et al. 1967; Hren et al. 1979; Shindo and Hiraga 1996, 1998; De Graef 2003; Hawkes and Spence 2007a, 2007b; Williams and Carter 2009a)

La microscopía electrónica de transmisión está basada en la interacción de un haz de electrones con la materia. Para poder obtener información a escala atómica es necesario que la longitud de onda asociada al haz incidente sea de esa misma escala; por ello las energías más utilizadas para el haz de electrones son 200 y 300 KeV.

La interacción entre el haz y la materia produce distintos fenómenos: mientras la mayor parte del haz se transmite sin desviación, otra parte es difractada (fig. 2.5). También se producen

interacciones de carácter secundario como rayos X, luz visible, electrones, etc. Todos ellos aportan información sobre la muestra que puede recogerse utilizando los detectores adecuados.

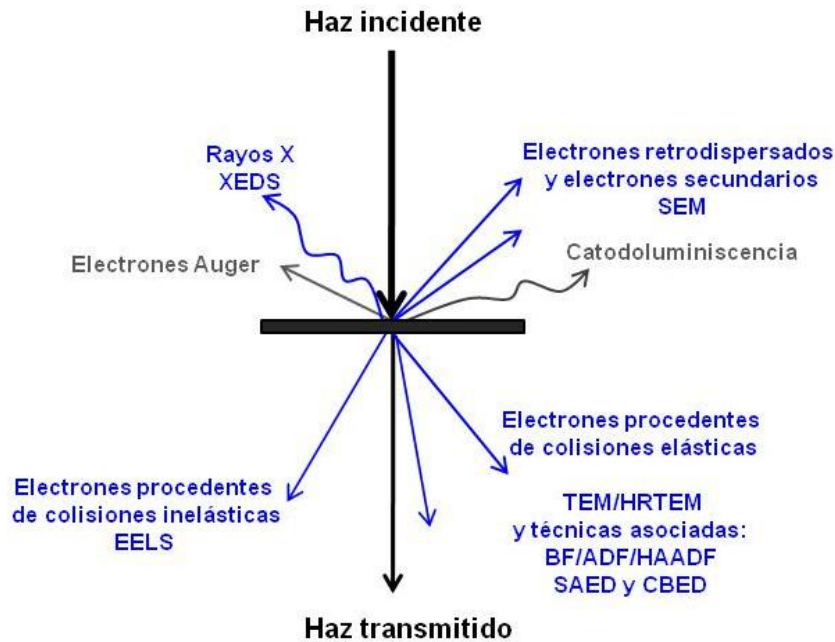


Figura 2.5. Señales generadas cuando un haz de electrones atraviesa un espécimen. Los haces de electrones se representan con líneas rectas y los fotones con líneas curvas. En negro el haz incidente y el transmitido. En azul los fenómenos asociados a las técnicas que se han utilizado en este estudio. En gris otros fenómenos

Una de las grandes ventajas de trabajar a escala submicrométrica es la posibilidad de enfocar zonas de unos pocos nanómetros, en esta situación la información obtenida es semejante a trabajar con monocristales. En un microscopio electrónico, se puede trabajar en dos modos principalmente, imagen y difracción.

En el primero se obtienen imágenes directas del cristal a distinta magnificación. Para bajas magnificaciones, se puede obtener información como la forma de los cristales y su tamaño. Las altas magnificaciones se usan para el estudio a nivel atómico de la estructura así como la presencia defectos. En este sentido la microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) permite una resolución máxima de entre 0.1 y 0.2 nm. Además, empleando la microscopía de transmisión en modo barrido conocido como STEM, es posible adquirir electrones dispersados a altos ángulos en un detector de campo oscuro a alto ángulo (HAADF) de forma que en las imágenes recogidas el contraste de las columnas de átomos es aproximadamente proporcional al número atómico (Z) de los átomos presentes en el material y por tanto se pueden obtener mapas de composición a escala atómica. Actualmente, el desarrollo de microscopios con corrección de aberración esférica en sonda y en la lente objetivo, han permitido alcanzar una resolución del orden de 0.05 nm, así como visualizar de forma directa átomos ligeros como el oxígeno o el litio (Williams and Carter 2009b).

En el modo difracción se selecciona un área del cristal y se obtiene su diagrama de difracción de área seleccionada (SAEDP). Si el cristal que estamos enfocando es un sólido ordenado lo que se obtiene es un diagrama de puntos. En estos diagramas cada punto se puede asociar con una familia de planos cristalográficos mediante los índices hkl. Para asignar los índices es necesario determinar el módulo de los vectores d_{hkl} a partir de la distancia entre dos puntos (R) de una hilera de la red recíproca. Estos parámetros están relacionados entre sí por la ecuación 2.2:

$$Rd_{hkl} = \lambda L \quad (\text{ec 2.2})$$

Donde R es la distancia entre los dos puntos, d_{hkl} la distancia interplanar, λ la longitud de onda del haz de electrones y L la constante de cámara.

Una vez indexado el diagrama se puede definir el eje de zona [UVW] y por tanto la orientación del cristal. A partir de varios diagramas obtenidos en diferentes orientaciones de la red recíproca, se obtiene información sobre los parámetros de red.

En el caso de los sistemas hexagonales se utiliza el sistema de cuatro índices (hkil) y el eje de zona queda definido por [UVTW], la relación entre cuatro índices y el de tres viene dado por las siguientes ecuaciones (Hammond 2001):

$$I = -(h+k) \quad (\text{ec 2.3})$$

$$U = (2u-v)/3 \quad (\text{ec 2.4})$$

$$V = (2v-u)/3 \quad (\text{ec 2.5})$$

$$T = -(u+v)/3 \quad (\text{ec.2.6})$$

$$W = w \quad (\text{ec 2.7})$$

Donde los i, U, V, T y W se refieren al sistema de cuatro índices y h, k, u, v, w al de tres.

Los diagramas SAED de sólidos cristalinos son muy nítidos, por lo que los defectos o la formación de superestructuras se reflejan en ellos como líneas de intensidad difractada difusa o máximos extra (Andrews et al. 1967; Shmueli and International Union of Crystallography 2001; Hahn and International Union of Crystallography 2005)

En difracción es posible también obtener diagramas de difracción de área seleccionada de haz convergente (CBED) en los que se obtienen patrones formados por discos. Estos diagramas proporcionan información sobre la simetría de la estructura.

Además, a partir de una imagen de alta resolución, se pueden obtener diagramas de difracción digitales (DDP) aplicando una transformada de Fourier (FFT: Fast Fourier Transform) de la totalidad de la imagen o de una región de la misma. Estos diagramas proporcionan una información similar a la de los SAEDP pero se pueden seleccionar unos pocos nm^2 de la imagen.

Las técnicas analíticas asociadas acopladas al microscopio electrónico de transmisión permiten el análisis composicional del cristal en regiones inferiores a 10 nm de diámetro.

En la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (XEDS) se analizan los rayos X generados en la zona iluminada de la muestra por el haz de electrones. Estos rayos X son característicos y proporcionan una información semicuantitativa o cuantitativa de la composición química, aunque sólo es efectiva para elementos con $Z > 10$

En la espectroscopía de pérdida de energía de los electrones (EELS) se mide la pérdida de energía de los electrones que interaccionan de forma inelástica con la muestra. La pérdida de energía para $E > 50$ eV es característica de los elementos que componen la muestra. Esta técnica es sensible a los elementos ligeros, $Z < 10$. La estructura fina de los bordes es sensible al estado de oxidación del elemento (ELNES); la función de distribución radial (EXELFS) al tipo de enlace y a la distribución de estados de energía (DOS). También es posible obtener mapas químicos con una resolución de 1 nm para el borde de energía de un elemento determinado, gracias a la Microscopía Electrónica de Transmisión con Filtrado de Energías (EFTEM) o mediante Spectrum Imaging (SI) a partir de espectros XEDS o espectros EELS en un microscopio electrónico de transmisión – barrido (STEM). En los microscopios con correctores de aberración en el sistema de iluminación es hoy posible alcanzar resolución atómica en los mapas elementales.

El tratamiento de los datos obtenidos mediante estas técnicas requiere la utilización de programas como Gatan Digital Micrograph, ImageJ, SingleCrystal, HREM y QSTEM.

Para el estudio de las muestras, se preparó una suspensión de las mismas en n-butanol con la ayuda de ultrasonidos. Unas gotas de la suspensión se depositaron sobre una rejilla de cobre recubierta con una membrana porosa de carbono (200 mallas). Mediante el uso de un microscopio óptico se comprobó la presencia de cristales en los poros de la membrana de carbono.

Los equipos que se han utilizado en este trabajo han sido (fig. 2.6):

- JEOL JEM 2100HT: Equipado con una fuente de emisión de electrones de LaB_6 , con un voltaje de aceleración de 200 kV que permite alcanzar una resolución de 0.25 nm. El goniómetro es de doble inclinación ($\pm 42^\circ$) y la cámara es una CCD ORIUS SC1000 (Model 832), gracias al sistema de microanálisis OXFORD INCA es posible realizar análisis de la composición (XEDS).

- JEOL JEM 3000F: La fuente de emisión de electrones de este equipo es de emisión de campo tipo Schottky. El voltaje de aceleración de 300 kV permite una resolución de 0.17 nm en modo TEM y de 0.14 nm en modo STEM. El goniómetro de doble inclinación permite el giro ($\pm 25^\circ$). Está equipado con una cámara CCD multibarrido. Tiene dos detectores: El detector ADF (GATAN) y el detector para el modo HAADF para el modo STEM. Cuenta con un sistema de microanálisis por XEDS (OXFORD INCA) y un espectrómetro ENFINA para EELS con una resolución máxima inferior 1.3 eV.
- JEOL JEM ARM200cF: Equipado con una fuente de emisión de campo frío (cold FEG), permite trabajar a un voltaje de aceleración de 80, 100 o 200 kV. Equipado con un corrector de aberración de la lente condensadora que permite alcanzar una resolución de 0.2 nm en modo TEM y 0.08 nm en modo STEM. El goniómetro es de doble inclinación. Está equipado con una la cámara es una CCD de 2 K x 2 K de alta sensibilidad, y un sistema de microanálisis OXFORD con un área activa de 50 mm² y una resolución de 129 eV.



Figura 2.6. Equipos de microscopía electrónica. **a)** JEOL JEM 3000. **b)** JEOL JEM 2100HT **c)** JSM 6335F **d)** JEOL JEM ARM200cF. Imágenes cedidas por el ETSI Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME)

Medidas de susceptibilidad magnética.

Para determinar la susceptibilidad magnética de un material se mide la respuesta del mismo frente a un campo magnético externo. La interpretación de la respuesta se realiza a partir de la representación de susceptibilidad (χ) y de su inversa (χ^{-1}) frente a la temperatura. Según sea la respuesta los compuestos se clasifican como diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos/ferrimagnéticos y antiferromagnéticos (Michel 1966).

El comportamiento paramagnético se puede interpretar en función de la ley de Curie-Weiss:

$$\chi^{-1} = (T - \theta)/C \quad (\text{ec 2.8})$$

Donde χ^{-1} es la inversa de la susceptibilidad, θ la temperatura de Weiss, T la temperatura y C la constante de Curie.

A partir de la constante de Curie se puede calcular el momento efectivo total del compuesto ya que:

$$\mu_{\text{eff}} = (8C)^{1/2} \quad (\text{ec 2.9})$$

Dicho valor debe de ser consistente con el obtenido a partir de los términos espectroscópicos de los iones magnéticos del compuesto. Los momentos efectivos para los iones según su término espectroscópico están tabulados y se cumple que:

$$\mu_{\text{eff}}^2 = a \cdot \mu_{\text{eff}} A^2 + b \cdot \mu_{\text{eff}} B^2 + c \cdot \mu_{\text{eff}} C^2 + \dots \quad (\text{ec 2.10})$$

Siendo a, b, c los coeficientes estequiométricos y $\mu_{\text{eff}}(A, B, C)$ el momento efectivo de cada ión.

Para las medidas se empleó un magnetómetro SQUID-MPMS-XL (figura 2.8a). Una cantidad conocida de muestra contenida en una cápsula de plástico, se coloca en el interior de un campo magnético generado por un electroimán. La introducción de la muestra en el interior del campo magnético da lugar a una variación del mismo que una vez registrada se traduce en una señal analítica interpretable. La variación de temperatura se controla mediante un depósito de helio.

Las medidas se han realizado a un campo aplicado de 1000 Oe y entre 2-300 K de temperatura.

Espectroscopía de reflectancia difusa.

Mediante la medida de la reflectancia difusa en el visible puede obtenerse información sobre el color de la muestra. Esta magnitud en sólidos pulverulentos es el resultado de la reflexión especular de cada uno de los cristales que los componen. Al estar estos orientados al azar, la reflexión se produce en todas direcciones por lo que el resultado es una reflectancia difusa.

Los datos de reflectancia difusa se suele expresar en porcentaje de reflectancia.

$$\%R = I_s \cdot 100 / I_r \quad (\text{ec 2.11})$$

Dónde I_s es la intensidad del haz reflejado por la muestra e I_r la intensidad del haz reflejado por el patrón (Skoog et al. 2003).

Sin embargo, en el campo de los pigmentos no se usa la reflectancia difusa ya que aunque un pigmento siempre proporciona el mismo espectro; distintos pigmentos pueden dar lugar al mismo espectro de reflectancia difusa. Por ello, la colorimetría trata de establecer una especificación numérica para el color de un estímulo visual de forma unívoca (Capilla Perea et al. 2002)

Así, se lleva a cabo una normalización del color teniendo en cuenta factores como la fuente de iluminación, el objeto iluminado, el observador y la geometría de observación.

Para la caracterización de pigmentos es usual utilizar el espacio CIELab. Actualmente los espectrofotocolorímetros vienen equipados con un software que proporciona las coordenadas de color de forma directa.

En el sistema Cielab (figura 2.7), las coordenadas pueden darse como coordenadas rectangulares (L^* , a^* , b^*) o coordenadas polares (L^* , C^* , h).

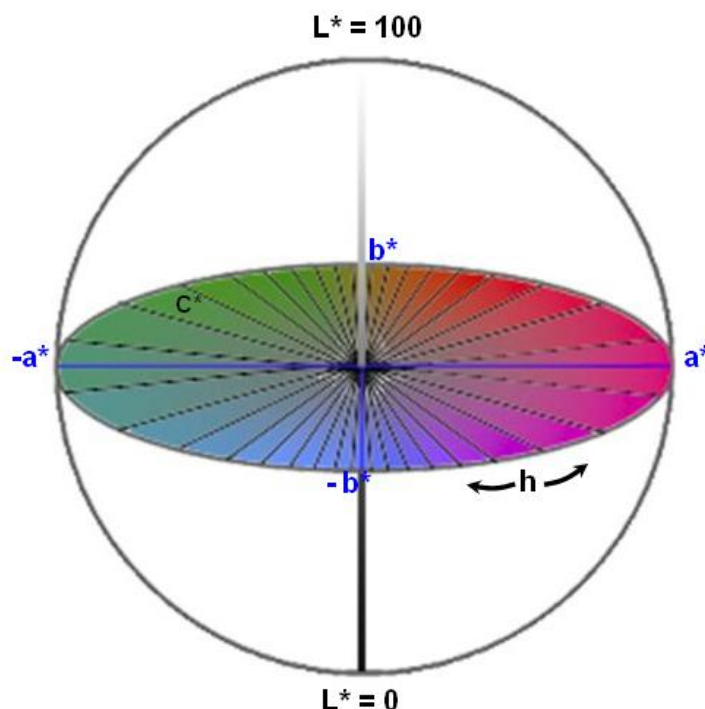


Figura 2.7 Espacio cieLab. Luminosidad: L^* ; Componentes cromáticas: eje a^* rojo-verde, eje b^* amarillo-azul; croma: c^* , tonalidad cromática: h

II. Parte Experimental

L^* representa la luminosidad del color. Siendo $L^* = 0$ (negro) y $L^* = 100$ (blanco), a^* representa el componente cromático rojo para $a > 0$ y verde para $a < 0$ y b^* representa el componente cromático amarillo para $b > 0$ y azul para $b < 0$. C^* representa el croma y h es la tonalidad cromática.

Para las medidas de reflectancia difusa, se calibró el espectrómetro Luci 100 con dos patrones: BaSO_4 (100% de reflectancia) y negro de humo (0% de reflectancia). Después se procedió a la medida de las muestras.

El equipo (fig. 2.8.b) utilizado en las medidas fue:

- Espectrómetro Luci 100. Se utilizó el iluminante D65, un observador patrón 10° y una geometría de observación $d/8^\circ$. Las medidas se realizaron para el rango de longitudes de onda entre 400 – 700 nm.

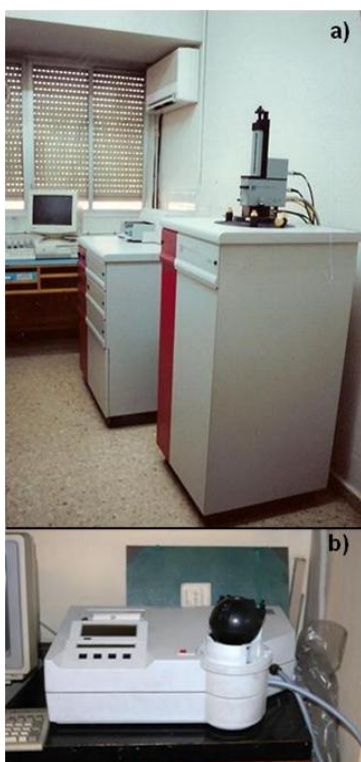


Figura 2.8. Magnetómetro SQUID-MPMS-XL (a) y espectrómetro Luci 100 (b). Imágenes cedidas respectivamente por el CAI de técnicas física (UCM) y el ETS de Ingeniería mecánica, química y diseño industrial (UPM)

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.El sistema Tulio – Azufre

Los calcogenuros (sulfuros, seleniuro y telururos) de los elementos de las tierras raras constituyen un área activa de la Química y la Física del Estado Sólido (Flahaut 1979; Eliseev and Kuz'michyeva 1990) como se ha comentado en la introducción de esta memoria. El sistema binario del Tulio- Azufre es singular y sorprendente desde el punto de vista cristaloquímico. Si bien no se dispone de un diagrama de fases Tm-S, en las tablas de Landolt-Börnstein (Predel 1998) se recogen en forma de tabla algunas de las fases descritas así como en los distintos volúmenes del Pearson (Pearson 1958). En la tabla 3.1 se presentan los datos cristalográficos y estequiometrías que hemos encontrado durante la preparación y realización de esta memoria.

Desde el punto de vista estructural, parece que no existen estructuras infinitamente adaptables como en el caso del TiO_{2-x} (Anderson and Hyde 1967) sino regiones de fases con márgenes de composición muy estrechos y estequiometrías “grotescas”, por ejemplo: no sencillas como Tm_8S_{11} (S/Tm: 1.38); Tm_5S_7 (S/Tm: 1.40) y $\text{Tm}_{15}\text{S}_{22}$ (S/Tm :1.47) (Adolphe 1961; Adolphe and Laruelle 1968; Zhang et al. 1990; Zhang and Franzen 1991; Range et al. 1993). Además se conocen fases con estequiometría sencilla como el monosulfuro TmS (S/Tm: 1.00) (Iandelli 1961); el sesquisulfuro Tm_2S_3 (S/Tm: 1.50) del que se conocen seis polimorfos (Patrie 1969; Range and Leeb 1975; G. M. Kuz'micheva et al. 1990; Range et al. 1990a, 1990b) y el polisulfuro TmS_2 (S/Tm : 2.00) (Eatough et al. 1969; Webb and Hall 1970). Las razones de esta complejidad no están claras aunque se asocie a su variedad de valencia ($\text{Tm}^{+2} / \text{Tm}^{+3}$), así como los poliedros de coordinación de Tm con S, variando de 6 (octaedros y /o prismas trigonales) a 9 (prisma trigonal triapicado)

En total, existen 12 fases conocidas en este sistema (tabla 3.1). Para referirnos a los distintos polimorfos del Tm_2S_3 seguiremos, por su sencillez, la nomenclatura utilizada por Borisov y sus colaboradores (Borisov et al. 1998), en la que se asigna un número romano a cada uno de los polimorfos.

Tabla 3.1. Datos cristalográficos de las fases descritas en el sistema tulio-azufre

Compuesto	G.E.	a (nm)	b (nm)	c (nm)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (nm ³)
TmS	Fm-3m (225)	0.5418	0.5418	0.5418	90	90	90	0.1590
Tm ₂ S ₃ – I	P2 ₁ /m (11)	1.0063	0.3968	1.7396	90	98.65	90	0.6866
Tm ₂ S ₃ –II	P2 ₁ /m (11)	1.1151	0.3894	1.0891	90	108.81	90	108.81
Tm ₂ S ₃ – III	Pnma (62)	1.0479	0.3803	1.0360	90	90	90	0.4129
Tm ₂ S ₃ – IV	I-43d (220)	0.8223	0.8223	0.8223	90	90	90	0.5560
Tm ₂ S ₃ – V	R-3c (167)	0.6768	0.6768	18.2360	90	90	120	0.7234
Tm ₂ S ₃ – VI	Ia-3 (206)	1.2475	1.2475	1.2475	90	90	90	1.9414
Tm ₅ S ₇	C2/m (12)	1.2455	0.3740	1.1268	90	105.45	90	0.5059
Tm ₈ S ₁₁	Cmcm (63)	0.3749	1.2616	3.4932	90	90	90	1.6520
Tm ₁₁ S ₂₂	C2/m (12)	3.8395	0.3842	1.1141	90	91.02	90	1.6432
TmS ₂ – I	P4/nmm (129)	0.3805	0.3805	0.7784	90	90	90	0.1127
TmS ₂ – II	Fd-3m (227)	0.7745	0.7745	0.7745	90	90	90	0.4646

Monosulfuro: TmS

Tipo estructural NaCl. De simetría cúbica (G.E. Fm-3m), la estructura se puede describir como octaedros {TmS₆} o {Tm₆S} que comparten aristas. Esta estructura admite un cierto grado de vacantes en la subred catiónica {Tm_{1-x}S}

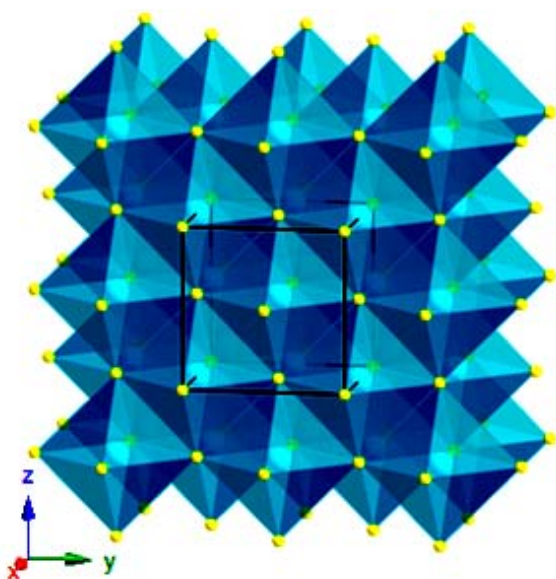


Figura 3.1. Modelo del NaCl. Representados en azul los octaedros {TmS₆}.

Sesquisulfuros: Tm_2S_3

Tipo estructural δ (tipo D): $\delta-Ho_2S_3$. De simetría espacial monoclinica ($P2_1/m$). Los cationes se encuentran localizados en dos poliedros de coordinación. Prismas triangulares monoapicados $\{TmS_7\}$ y octaedros distorsionados $\{TmS_6\}$ que comparten aristas.

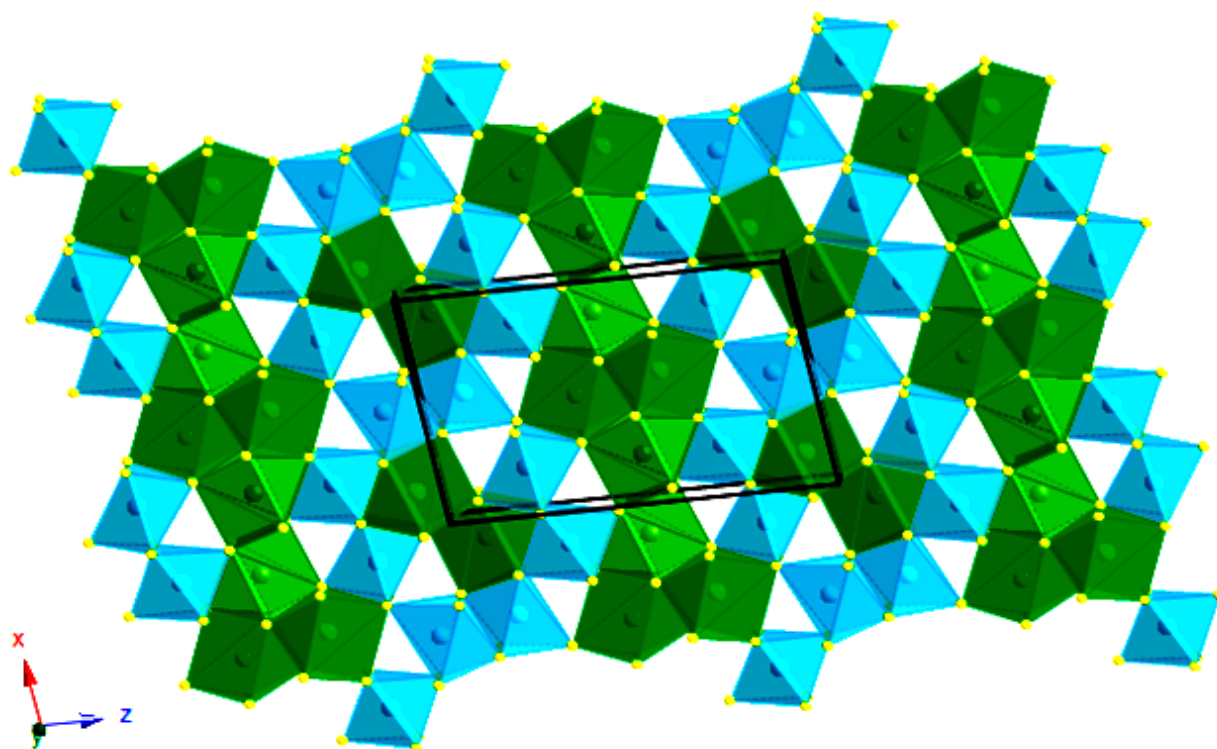


Figura 3.2. Modelo del Tm_2S_3 - I. Octaedros y octaedros distorsionados $\{TmS_6\}$ en verde, prismas triangulares monoapicados $\{TmS_7\}$

Tipo estructural F: $Tm_2S_3/CeYb_3S_6$. De simetría monoclinica (G.E. $P2_1/m$) presenta 4 posiciones cristalográficas distintas para los cationes: Prismas triangulares biapicados, prismas triangulares monoapicados y dos posiciones octaédricas distintas. Los prismas triangulares biapicados $\{LnS_8\}$ suelen estar ocupados por lantánidos ligeros. Los octaedros $\{LnS_6\}$ por lantánidos del final del periodo y los prismas triangulares monoapicados $\{LnS_7\}$ por lantánidos de los dos tipos. En el caso del compuesto Er_3ScS_6 los cationes se ordenan al azar.

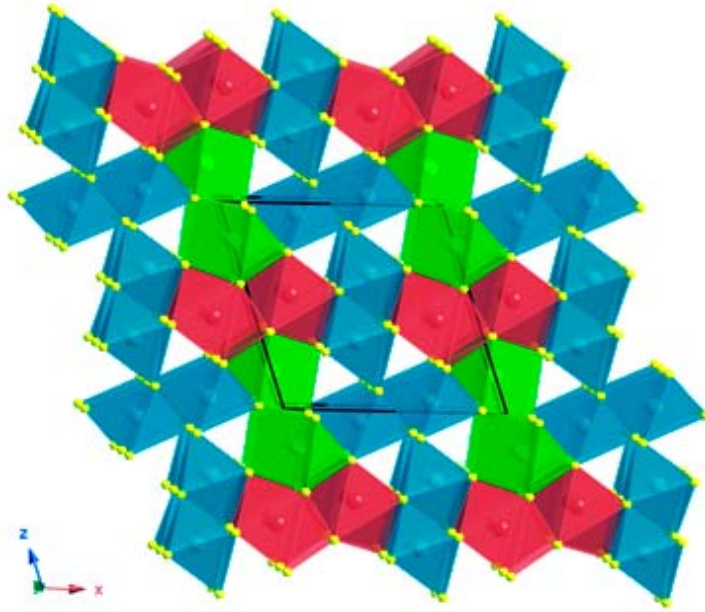


Figura 3.3. Modelo del Tm_2S_3 - II .En rojo oscuro prismas biapicados $\{\text{TmS}_8\}$, en verde prismas monoapicados $\{\text{TmS}_7\}$ y en azul octaedros $\{\text{TmS}_6\}$.

Tipo estructural η : α - $\text{U}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Sb}_2\text{S}_3$ Con simetría ortorrómbica (G.E.: Pnma). Está formada por prismas monoapicados $\{\text{TmS}_7\}$ aunque todos los prismas se coordinan mediante aristas, los prismas se agrupan en pares según cómo se coordinen entre ellos. Unos pares se coordinan entre ellos mediante las aristas de las caras cuadrangulares de los mismos; mientras que los otros se encuentran unidos por aristas del apicamiento. Entre estos pares se comparten aristas de las caras cuadrangulares.

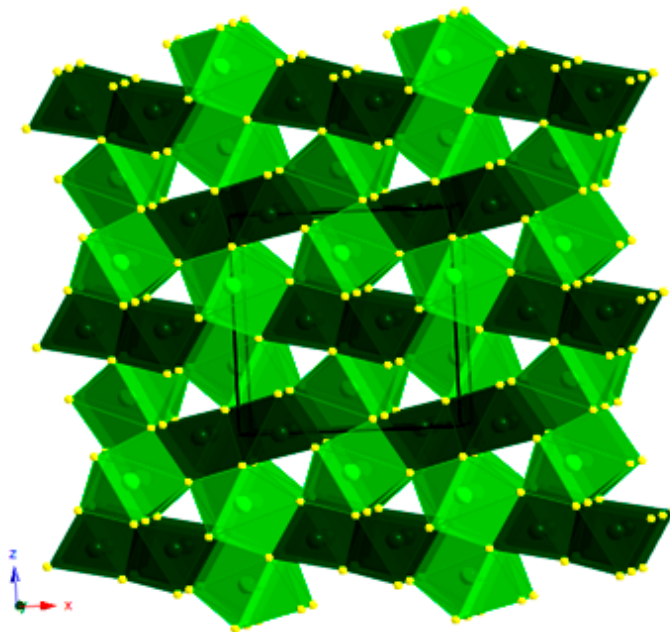


Figura 3.4. Modelo del Tm_2S_3 - III. Todos los poliedros son prismas apicados $\{\text{TmS}_7\}$. Los prismas verde claro comparten aristas mientras los prismas verde oscuro comparten caras.

Tipo estructural γ (tipo C): Th_3P_4 De simetría cúbica (G.E. I-43d). El poliedro básico de esta estructura es el bidisfenioide $\{\text{ThP}_8\}$. Los bidisfenoides se unen formando cadenas a través de aristas a lo largo de las tres direcciones del espacio. La unión de tres redes de este tipo rotadas entre sí 90° por compartición de caras da lugar a la estructura del Th_3P_4 . En el caso de los sulfuros esta fase puede existir en un rango de composición entre Ln_2S_3 y $\text{Ln}_{3-x}[\text{S}_4(\text{[]})_x]$ ([] = vacante) sin que haya orden de largo alcance de las vacantes.

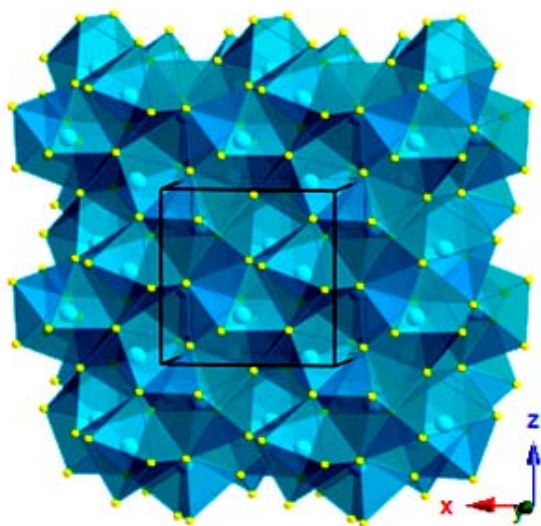


Figura 3.5. Modelo del Tm_2S_3 – IV. Estructura formada por compartición de caras y aristas entre los bidisfenoides

Tipo estructural ε (tipo E): $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. De simetría romboédrica (G.E.: R-3c), desde el punto de vista de un empaquetamiento hexagonal compacto esta estructura presenta una ocupación de $2/3$ de los huecos octaédricos con orden de las posiciones no ocupadas. Este tipo estructural está formado por octaedros pares de octaedros $\{\text{TmS}_6\}$ que comparten aristas en el plano ab y caras a lo largo de c. Entre parejas comparten vértices.

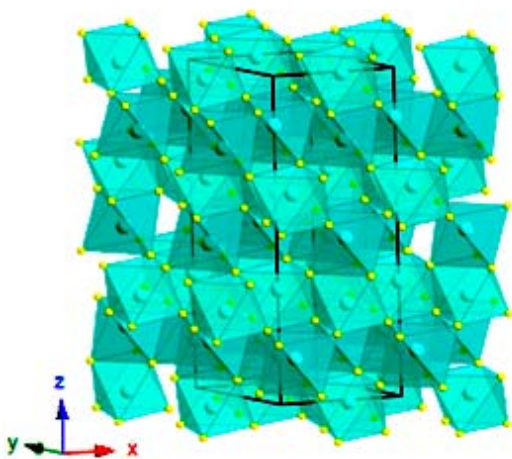


Figura 3.6. Modelo del Tm_2S_3 - V. En azul octaedros $\{\text{TmS}_6\}$

Tipo estructural θ (tipo $\sigma.\tau$): Tl_2O_3/Mn_2O_3 . De simetría cúbica (G.E.: Ia-3) está formada por prismas trigonales muy distorsionados $\{TmS_6\}$ que comparten vértices y aristas. Existen dos posiciones cristalográficas para el tulio.

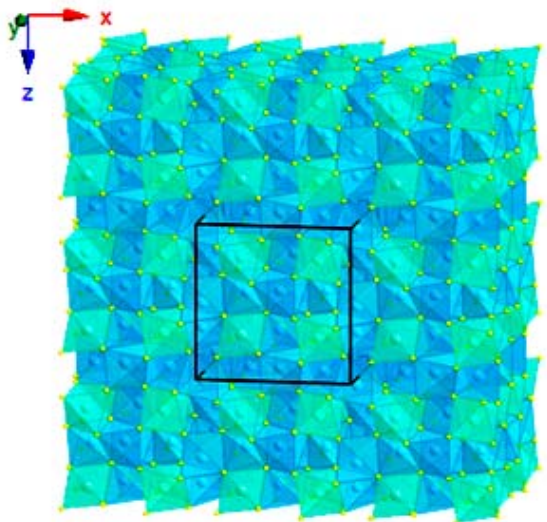


Figura 3.7. Modelo del Tm_2S_3 - VI. En azul prismas $\{TmS_6\}$. Los distintos colores de los prismas corresponden a cada una de las posiciones cristalográficas.

Tipo estructural $Mn_2Y_6S_{11}/Fe_2Yb_6S_{11}/Tm_8S_{11}$ De simetría ortorrómbica (G.E. Cmc₂), en este caso la secuencia de bloques es $(4.4.3)^2$ por lo que la medida del parámetro c corresponde a dos bloques (4,4,3) o lo que es equivalente $22xd(113)_{NaCl}$ (~3.49 nm).

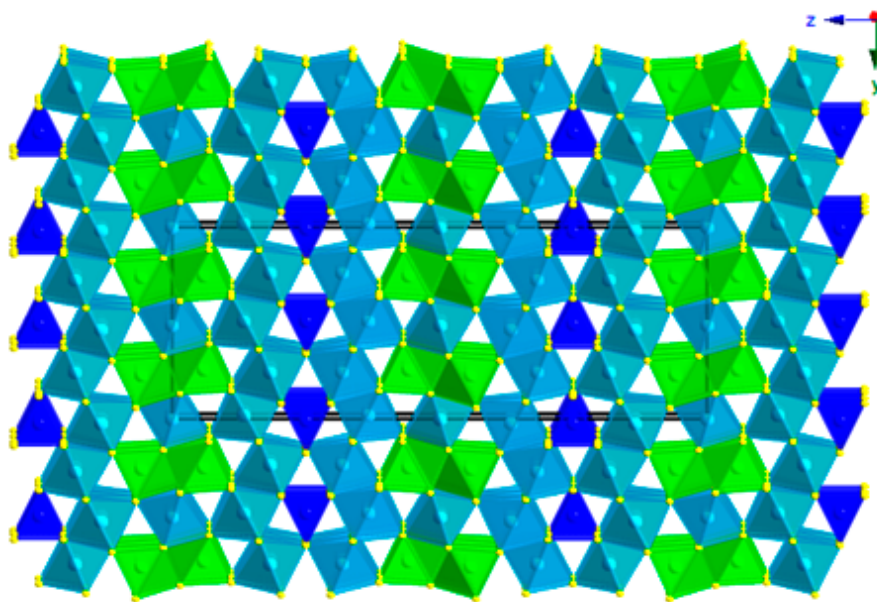


Figura 3.8. Modelo del Tm_8S_{11} . Modelo estructura: azul oscuro prismas triangulares $\{TmS_6\}$, en azul claro octaedros $\{TmS_6\}$ y en verde prismas trigonales apicados $\{TmS_7\}$

Tipo estructural Y_5S_7 Esta estructura también puede describirse en función del maclado químico a nivel de celda unidad del NaCl. En este caso el tamaño de los bloques a cada lado del plano de macla es distinto, dando lugar a la fase (4.3), lo que conduce a una simetría monoclinica (G.E. C2/m)

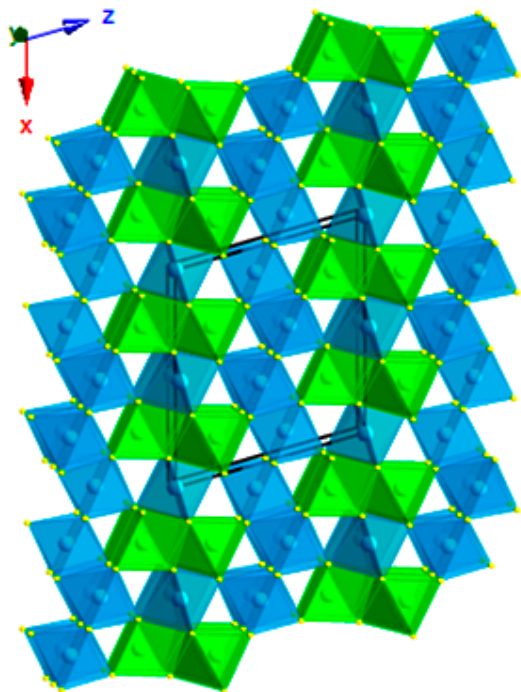


Figura 3.9. Modelo del Tm_5S_7 . En verde prismas triangulares apicados $\{TmS_7\}$ en azul octaedros $\{TmS_6\}$.

Tipo estructural $Ce_4Lu_{11}S_{22}$. De simetría monoclinica (G.E.C2/m). La estructura del $Ce_4Lu_{11}S_{22}$ se compone de tres tipos de entornos de coordinación para los lantánidos: prismas triangulares biapicados $\{CeS_8\}$, prismas monoapicados $\{LuS_7\}$ y octaedros $\{LuS_6\}$

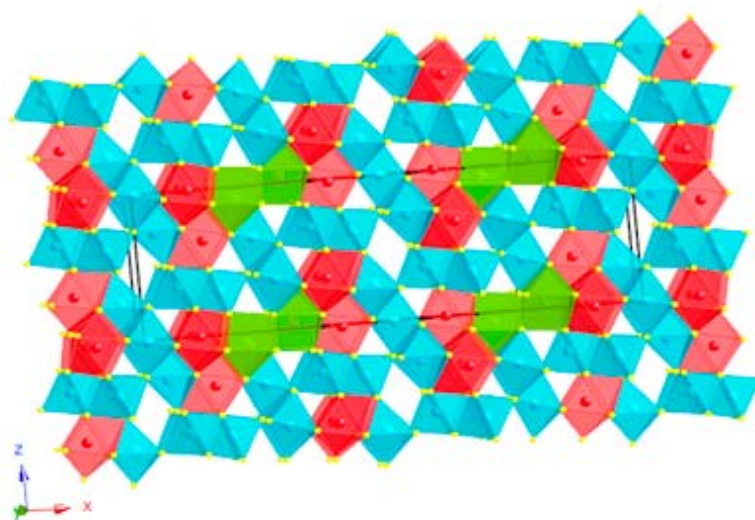


Figura 3.10. Modelo del $Tm_{15}S_{22}$. Prismas biapicados $\{TmS_8\}$ en rojo, prismas monoapicados $\{TmS_7\}$ en verde y octaedros $\{TmS_6\}$ en azul.

La estructura del $\text{Ce}_4\text{Lu}_{11}\text{S}_{22}$ se puede explicar a partir de la de la del Tm_2S_3 - II, como bloques de este último unidos por cadenas de octaedros que comparten aristas.

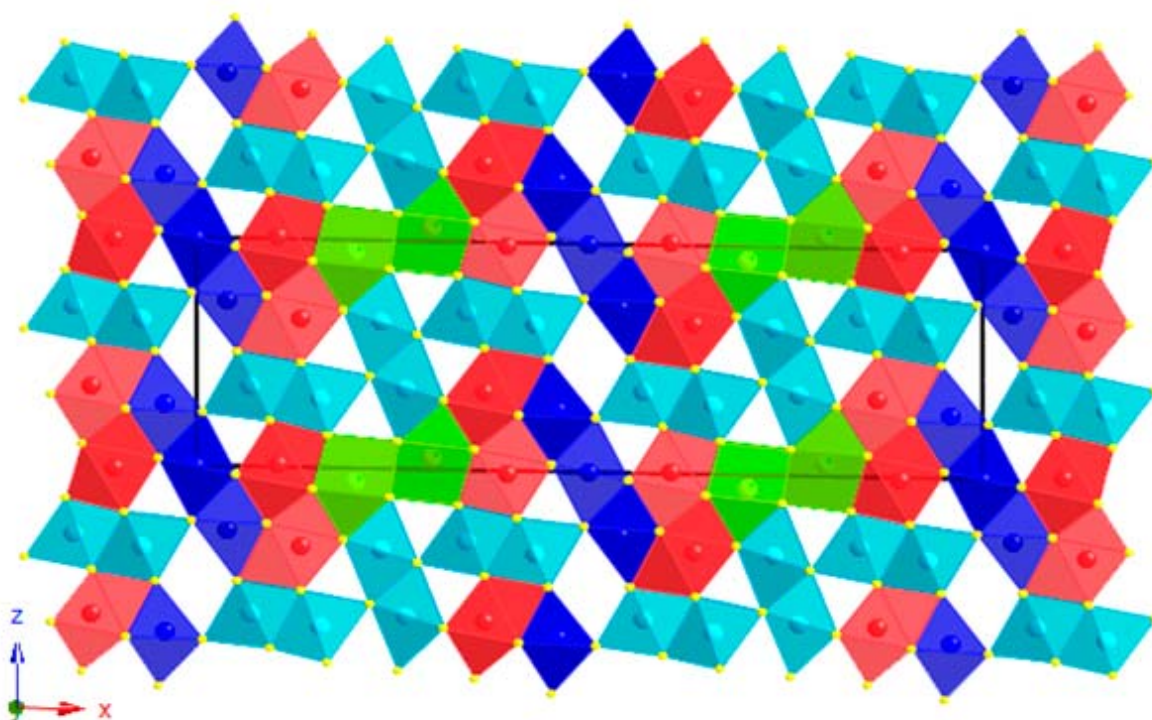


Figura 3.11. Relación entre el Tm_2S_3 - II y el $\text{Ce}_4\text{Lu}_{11}\text{S}_{22}$. El segundo puede describirse como bloques del primer tipo estructural unidos por cadenas de octaedros que comparten aristas (en azul oscuros)

Además de todas estas estructuras, los calcogenuros presentan otras que se pueden describir a partir de estructuras de simetría más sencilla mediante operaciones cristalográficas como la reflexión, la rotación, el desplazamiento en el plano o una combinación de algunas de las anteriores. Esta forma de descripción fue propuesta por Andersson y Hyde (Hyde and Andersson 1989) y además de permitir relacionar las estructuras con otras más sencillas, permite establecer relaciones entre estructuras complejas.

Polisulfuros TmS_2

Tipo estructural PbClF (o anti - Fe_2As). De simetría tetragonal (G.E. P4/nmm) en esta estructura, láminas de pirámides de base cuadrada $\{\text{ClPb}_5\}$ que comparten aristas están separadas por láminas de aniones flúor. En el caso de los polisulfuros las láminas corresponden a pirámides de base cuadrada $\{\text{SLn}_5\}$ separadas por capas de aniones $\{\text{S}_2^{2-}\}$

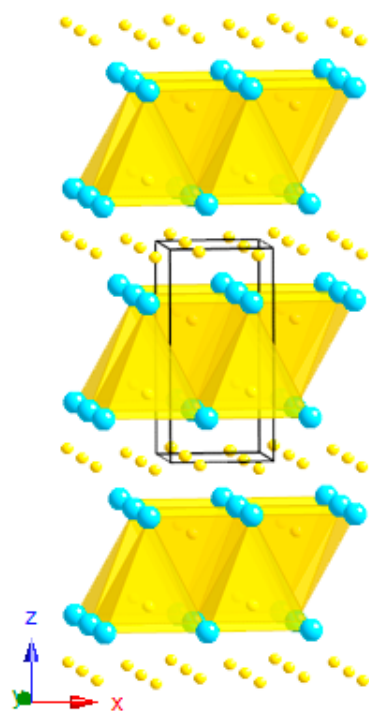


Figura 3.12. Modelo del TmS_2 – I. en amarillo pirámides $\{\text{STm}_5\}$ compartiendo aristas. Capa de átomos S_2^{2-} en amarillo.

Tipo estructural Cu_2Mg . La estructura puede describirse a partir de tetraedros truncados (poliedros de Laves) $\{\text{MgCu}_{12}\}$ que comparten sus cuatro caras hexagonales, debido a las distancias se produce el apicamiento de los tetraedros truncados por los 4 magnesios de los poliedros colindantes, siendo la coordinación real de cada magnesio $12\text{Cu}+4\text{Mg}$. Los poliedros con este tipo de coordinación $12+4$ se denominan poliedros de Friauf. Como hemos mencionado estos poliedros comparten caras hexagonales formando los espacios intermedios tetraedros vacíos en cuyos vértices se encuentran los átomos de cobre.

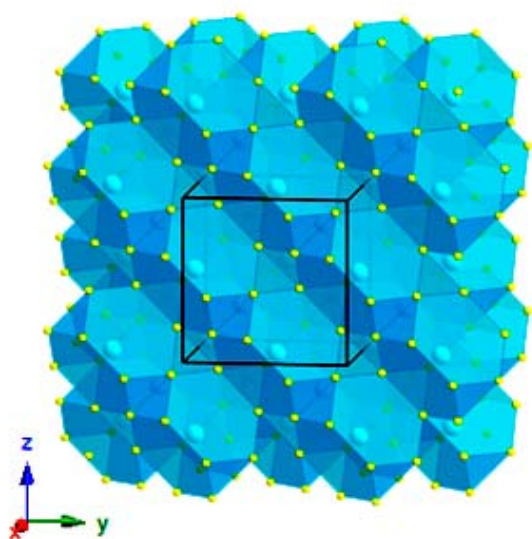


Figura 3.13. Modelo del TmS_2 – II. Poliedro de Laves $\{\text{TmS}_{12}\}$, Tm en azul y S en amarillo.

Nuestro estudio se basa en la búsqueda de nuevas fases en este sistema. Por lo que se decidió utilizar tiempos de síntesis relativamente cortos. Por un lado se estudió el rango de temperaturas entre 773 y 1273 K y por otro el rango de presión entre 3 y 8 GPa.

3.1. Efecto de la temperatura de síntesis.

La bibliografía refleja que para la síntesis de los compuestos del sistema tulio-azufre en condiciones estándar de presión se han utilizado principalmente dos métodos: el tratamiento térmico en ampollas evacuadas de los elementos y el tratamiento de óxidos en corriente de H_2S . Mediante este segundo método pueden obtenerse los polimorfos Tm_2S_3 – I ($T \geq 1473$ K) (Yuan et al. 2009) y Tm_2S_3 – V ($T \geq 1925$ K) (Range et al. 1990b). Según nuestra experiencia (González-Rincón 2008; Varadé-López 2010), la fase Tm_2S_3 – I puede ser sintetizada mediante el método de descomposición en atmósferas especiales, utilizando como precursor el nitrato de tulio y una corriente de $\text{H}_2\text{S}/\text{CS}_2/\text{Ar}$ a 1273 K, en un tiempo corto de 5-6 h. En este caso se decidió utilizar el mismo método de síntesis en un rango de temperaturas que entre 773 K y 1273 K con el fin de estudiar la evolución estructural del sistema hasta llegar a la fase Tm_2S_3 – I.

Síntesis

3.5g del precursor $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.9, Sigma-Aldrich) se colocaron en una navetilla de grafito y se trataron a 723K durante 2h, para descomponer el precursor, en un horno tubular con un flujo de gases de 50 cm^3/min de H_2S (10%)/Ar (99.999, Praxair) y 20 cm^3/min de Ar (99.999, Praxair) burbujeado en CS_2 . Tras una molienda en mortero de ágata, la masa obtenida se dividió en fracciones de 0.3g que se trataron a 773 K, 883 K, 993 K, 1073 K y 1173K respectivamente, durante 5 h, en la misma atmósfera de gases que durante el tratamiento inicial.

Resultados y discusión

A partir de los difractogramas de rayos X de polvo de las muestras sintetizadas (fig. 3.14) se aprecia la evolución estructural del sistema tulio - azufre con la temperatura. Así, observamos cómo los máximos se estrechan a medida que la temperatura de síntesis es mayor indicando un aumento de la cristalinidad. La variación en el número y la posición de los máximos indican la presencia de distintos compuestos y/o estructuras.

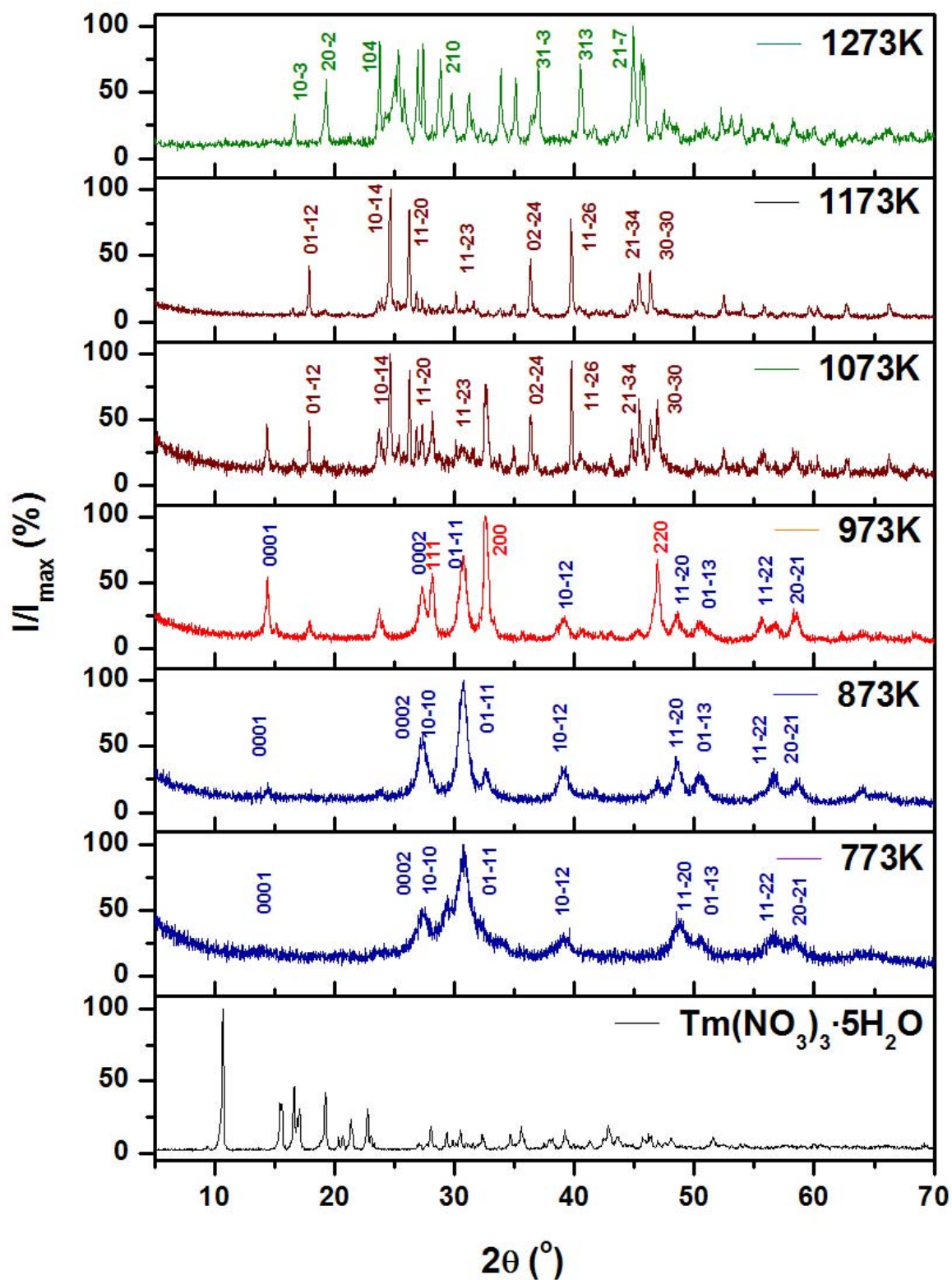


Figura 3.14. Difractogramas de Rayos X de polvo de las muestras del sistema tulio-azufre.

El estudio mediante microscopía electrónica mediante difracción de electrones de área seleccionada de las muestras sintetizadas a $T \leq 873$ K (ver fig 3.15) proporciona diagramas compuestos por anillos y máximos poco definidos y desdoblados de acuerdo con la baja

cristalinidad del $\text{Tm}_2\text{O}_3\text{S}$ como sugería el difractograma de rayos X de polvo. Por otro lado, en los espectros XEDS obtenidos en esos cristales se observa una señal clara correspondiente al oxígeno (fig 3.15) y una proporción Tm/S 2:1, de acuerdo con la estequiometría $\text{Tm}_2\text{O}_3\text{S}$.

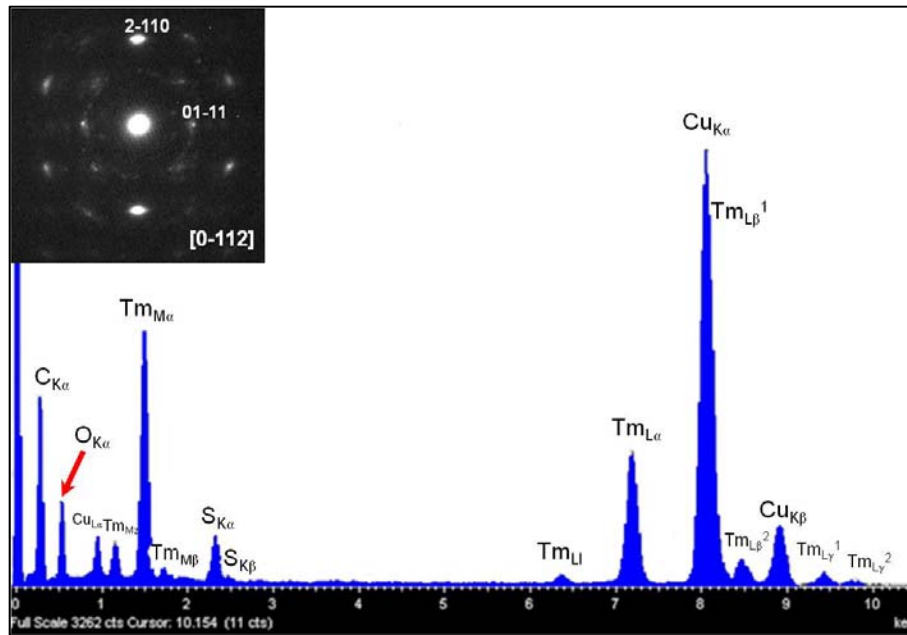


Figura 3.15. XEDS de un cristal de $\text{Tm}_2\text{O}_3\text{S}$ de la muestra sintetizada a 773K. La flecha roja indica la señal del oxígeno. Se ha insertado un diagrama SAED en el que la presencia de anillos y máximos poco definidos sugieren baja cristalinidad de la muestra.

Al incrementar la temperatura de síntesis a 973 K, el difractograma de rayos X de polvo indica la presencia de TmS (*tipo estructural NaCl*; $a = 0.5418 \text{ nm}$) además del $\text{Tm}_2\text{O}_3\text{S}$ (*tipo La_2O_3* ; $a = 0.3743(1) \text{ nm}$; $c = 0.6523(1) \text{ nm}$; $\gamma = 120^\circ$). El estudio mediante microscopía electrónica de transmisión confirma la formación de cristales de TmS con defectos en forma de intercrecimientos y maclas (figura 3.16). Como se observa en la imagen, esos dominios presentan un tamaño muy pequeño por lo que es complicado obtener su diagrama de difracción de forma independiente. Sin embargo, realizando la difracción digital de cada uno de ellos por separado es posible identificar los tipos estructurales que los componen. Así, el dominio b corresponde a la fase TmS en la orientación [001], mientras que los dominios c y d corresponden a la fase de maclado químico Tm_5S_7 , formando maclas de 90° en su orientación [001]. Como se observa en la imagen y confirman los difractogramas digitales, el intercrecimiento entre las fases TmS y Tm_5S_7 se produce a través de los planos (220) y (020) respectivamente, según el modelo representado en la fig 3.16, sugiriendo que la transición del TmS a Tm_2S_3 se produce a través de esta fase de maclado químico Tm_5S_7 que se puede representar como $\text{TmS} + 2 \cdot \text{Tm}_2\text{S}_3$ y recordando que las dichas fases se describen a partir del NaCl.

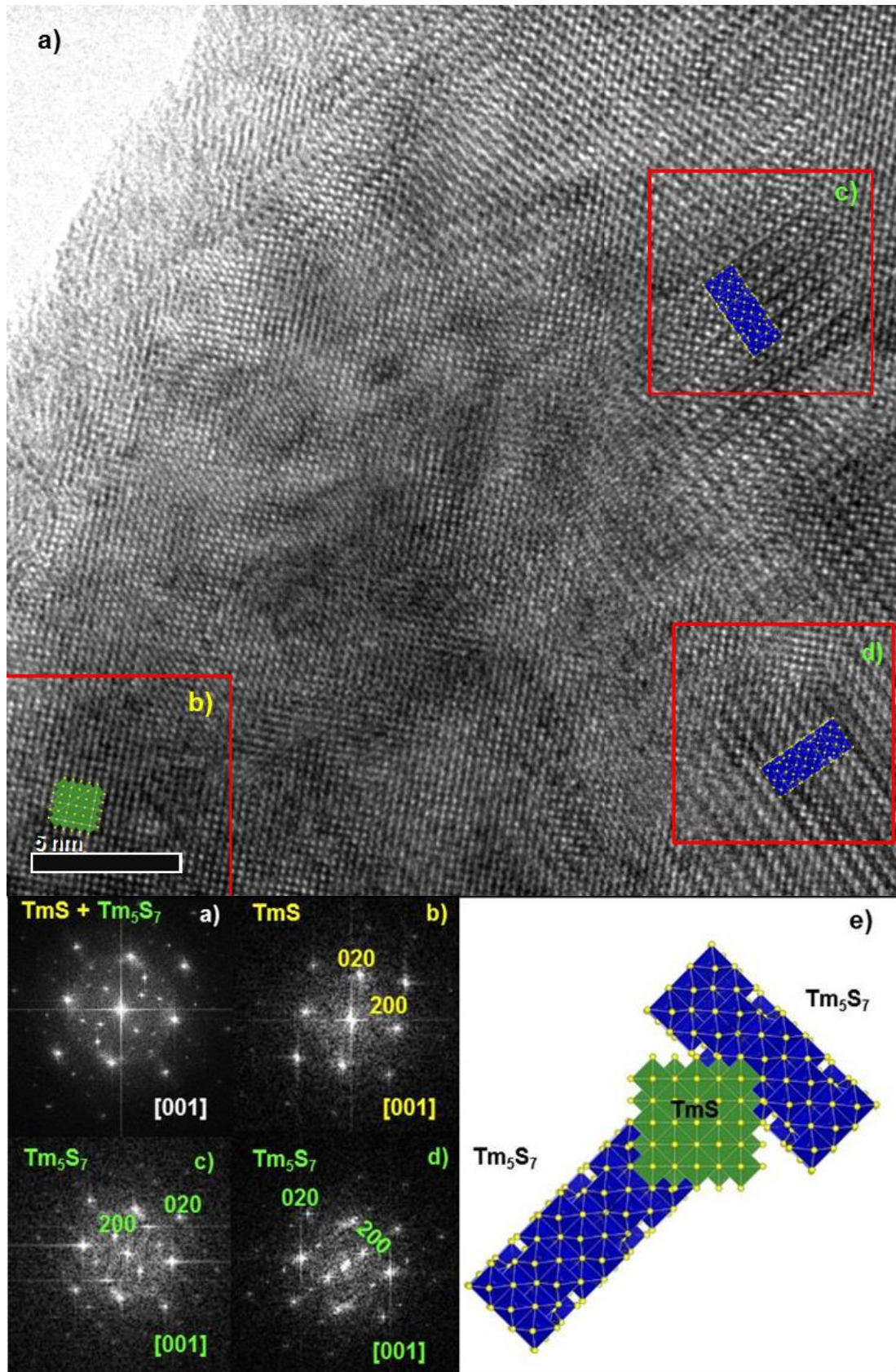


Figura 3.16. a) Imagen HRTEM de un cristal de TmS en el que se puede apreciar distintos dominios. b) Matriz TmS c) y d) Dominios de Tm_5S_7 en dos orientaciones distintas. La FFT de a) muestra un patrón formado por la combinación de los patrones de los distintos dominios como se puede ver en las FFT de b), c) y d). e) modelo del intercrecimiento de las estructuras.

En el difractogramas de la muestra sintetizada a 1073 K todavía se identifican los máximos de las fases $\text{Tm}_2\text{O}_2\text{S}$ y TmS , pero aparecen nuevos máximos que pueden asignarse a la fase $\text{Tm}_2\text{S}_3 - \text{V}$ (*tipo $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$* ; $a=0.6768 \text{ nm}$; $c=18.2360 \text{ nm}$; $\gamma = 120^\circ$); que ha sido sintetizada anteriormente a temperaturas superiores a 1925 K (Range et al. 1990b). Por tanto la transformación a la fase Tm_2S_3 requiere mayor temperatura como se demuestra en el difractograma de la muestra preparada a 1173 K en la que los máximos de las fases $\text{Tm}_2\text{O}_2\text{S}$ y TmS han desaparecido y predominan los de la fase $\text{Tm}_2\text{S}_3 - \text{V}$. Asimismo, junto a los máximos de la fase $\text{Tm}_2\text{S}_3 - \text{V}$ se identifican otros de menor intensidad que pueden corresponder a otros polimorfos del Tm_2S_3 u otras fases. Para identificar dicha fases se ha llevado a cabo un estudio mediante microscopía electrónica.

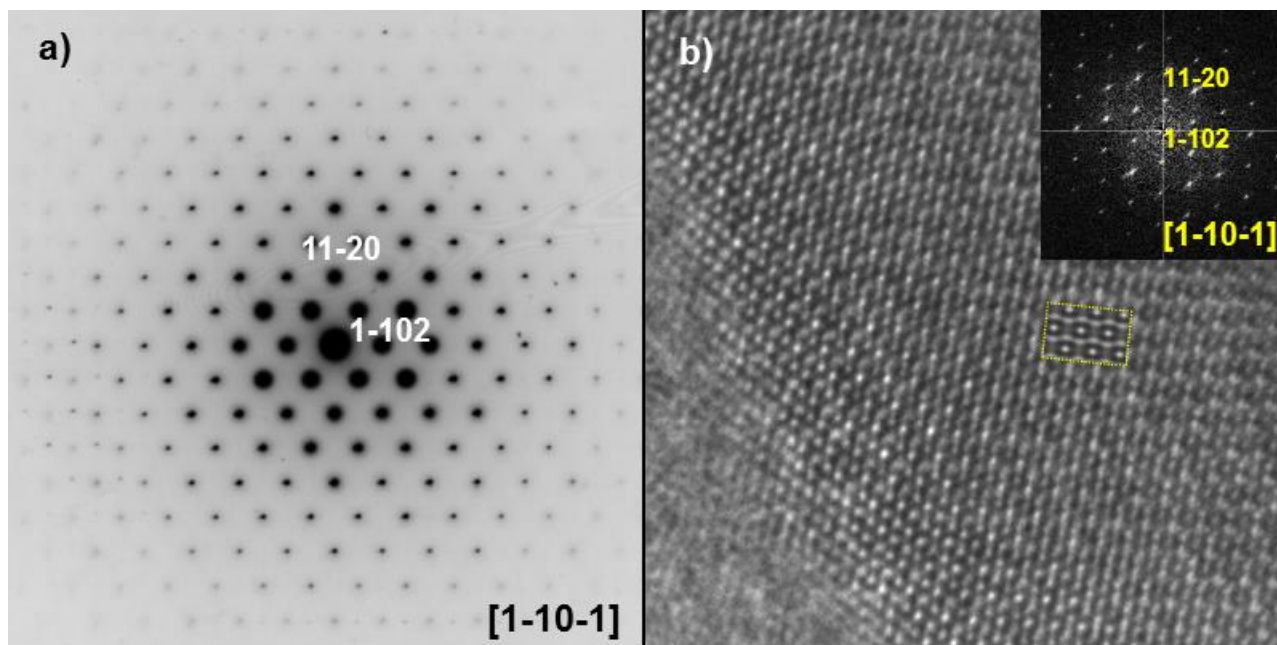


Figura 3.17. a) SAEDP de un cristal de $\text{Tm}_2\text{S}_3 - \text{V}$. b) imagen HRTEM de dicho cristal. En la imagen se ha insertado su diagrama de difracción digital, así como una imagen simulada a partir del modelo estructural.

En la figura 3.17 se muestra un diagrama SAED junto con la correspondiente imagen HRTEM de un cristal que se identifica como perteneciente a la fase $\text{Tm}_2\text{S}_3 - \text{V}$, *tipo corindón*, en la orientación $[1-101]$. Presenta máximos nítidos indicando la presencia de un cristal bien ordenado. En la imagen experimental se ha superpuesto una imagen calculada de dicho polimorfo para valores de grosor 4 nm y desenfoque (Δf) de -30nm, observándose una buena correspondencia entre ambas.

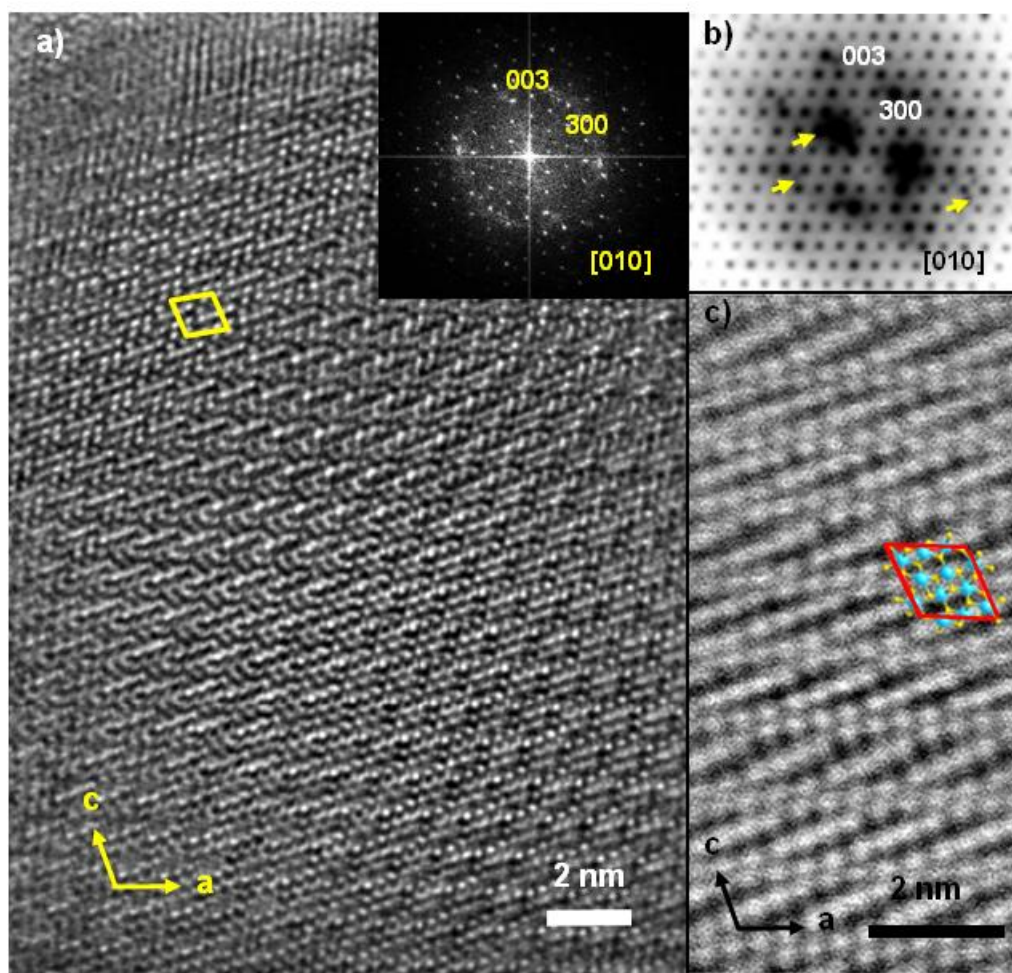


Figura 3.18. **a)** HRTEM de un cristal del polimorfo Tm_2S_3 – II en las que se ha insertado su difractograma digital. En amarillo se señala la celda unidad. **b)** SAEDP del mismo cristal. Las flechas amarillas señalan los daños por radiación. **c)** Imagen HAADF-STEM en ellas se ha superpuesto el modelo estructural. Los átomos de tulio se representan en azul y los de azufre en amarillo.

En otros cristales de la muestra se ha identificado el polimorfo Tm_2S_3 – II de simetría monoclinica (G.E. $P2_1/m$ N°.11). Así, en la figura 3.18a se presenta una imagen HRTEM de este polimorfo en la orientación $[010]$ que presenta un contraste complejo señalándose en amarillo la celda unidad proyectada en el plano a-c, nótese que ese área del cristal está libre de defectos extensos, pero en el borde se observa una amorfización del cristal, debido al daño por la radiación del haz de electrones que sufren los sulfuros. Este daño se refleja en el diagrama SAED (figura 3.18b) por la aparición de máximos extras alargados entre los máximos de la celda básica del Tm_2S_3 – II. Dada la complejidad de la imagen HRTEM, se ha recogido una imagen de la misma orientación pero en modo barrido utilizando un detector HAADF (figura 3.18c). En esta imagen los puntos brillantes representan la proyección estructural del esqueleto de Tm mostrando un ajuste excelente con la celda proyectada insertada en la imagen. En estas imágenes, denominadas de contraste Z, no se resuelve el S a pesar de la diferencia entre el S y el Tm en un número

atómico ($Z_S = 32$ y $Z_{Tm} = 69$). Esto se debe a que el S se encuentra enlazado a un elemento mucho más pesado como el Tm y a la mayor covalencia de estos compuestos hace que la intensidad del S esté apantallada por el Tm. Es importante señalar que hasta ahora el polimorfo $Tm_2S_3 - II$ sólo se había referenciado en muestras sintetizadas en condiciones de alta presión (Borisov et al. 1998)

Finalmente, hemos observado cristales del polimorfo tipo I del sesquisulfuro (*tipo $\delta - Ho_2S_3$*), que es la fase estable al aumentar la temperatura ya que en la muestra preparada a 1273 K aparece como fase única. En la figura 3.19 se recogen los SAEDP's a lo largo de los ejes principales [010], [100] y [001].

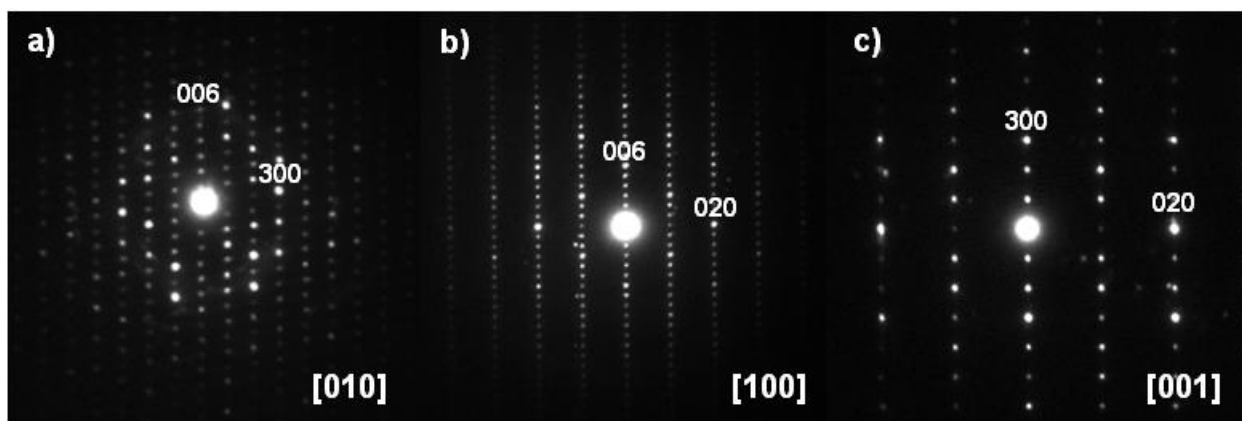


Figura 3.19. Tm_2S_3-I . SAEDP's en los ejes de zona principales: **a)** [001] **b)** [010] **c)** [100]

Dada la complejidad estructural de esta fase su microestructura se ha analizado mediante microscopía electrónica de transmisión en modo barrido con corrector de aberración en la lente condensadora. Así en la figura 3.20, se presenta una imagen HAADF junto a la misma imagen recogida con el detector ABF. Ambas imágenes son complementarias y muestran tanto la compleja subred catiónica como puntos brillantes en la imagen HAADF u oscuros en la ABF, como la subred aniónica que se identifica como puntos de menor intensidad y tamaño en ambas imágenes señaladas por las flecha amarillas. Nótese como las posiciones de los átomos del modelo estructural proyectado ajustan perfectamente con las intensidades de las imágenes HAADF y ABF.

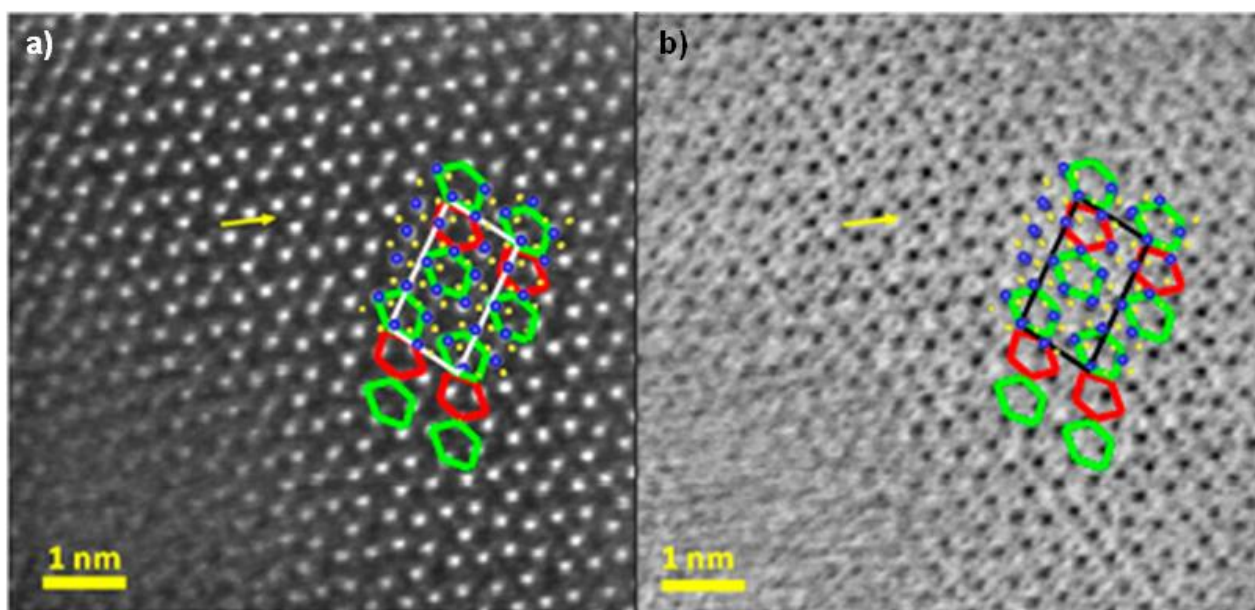


Figura 3.20. **a)** Imagen HAADF de un cristal de $\text{Tm}_2\text{S}_3 - \text{I}$. Los puntos brillantes corresponden a los átomos de tulio mientras que los correspondientes a los aniones sulfuro presentan menor intensidad (señalados en la imagen por la flecha amarilla). Se ha superpuesto el modelo estructural del tulio, señalando en blanco la celda unidad y en verde y rojo los pentágonos formados por los átomos de tulio. **b)** Imagen ABF, esta imagen es especular de la mostrada en a.

El estudio mediante microscopía electrónica nos ha mostrado una transformación estructural muy interesante debido al aporte energético del haz de electrones por la sobre el $\text{Tm}_2\text{S}_3 - \text{I}$ durante su observación, efecto conocido como *radiation damage*. En la figura 3.21 se muestran, de izquierda a derecha, tres diagramas SAED del polimorfo en la orientación $[010]$ a distintos tiempos de exposición al haz de electrones. El daño por radiación se refleja por la aparición de nuevos máximos de menor intensidad así como un desplazamiento lateral o *canting* de las reflexiones $h0l$ con $l = \text{impar}$ que es más acusado al aumentar el tiempo de irradiación.

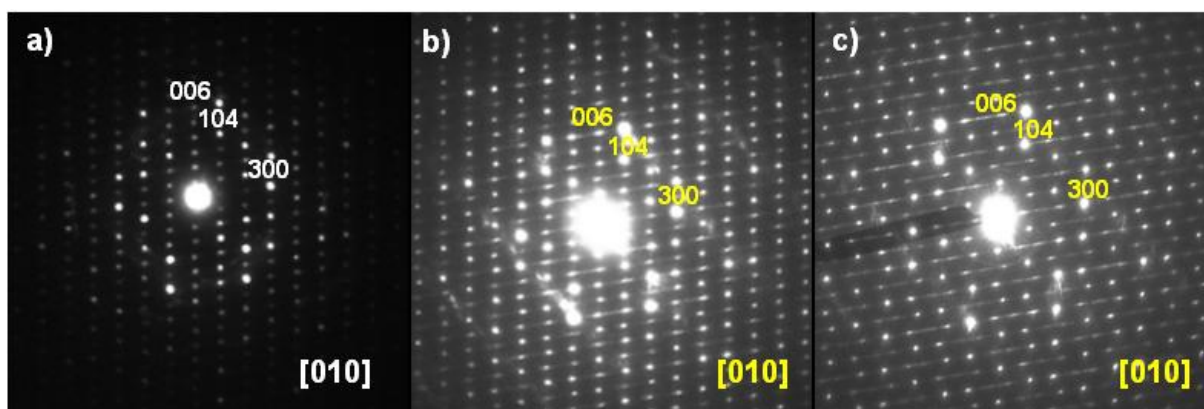


Figura 3.21. **a)** SAEDP de un cristal de $\text{Tm}_2\text{S}_3 - \text{I}$ al inicio de la observación. **b)** SAEDP en el que se observa el alargamiento de los máximos así como un pequeño *canting* **c)** SAEDP en el que se observa el *canting* de las reflexiones $h0l$ con l impar.

III: Resultados y discusión

Con el fin de analizar los fenómenos estructurales originados por ese daño por radiación, se ha llevado a cabo un estudio HAADF-STEM, observándose que las imágenes correspondientes a dichos diagramas sobre la matriz de $\text{Tm}_2\text{S}_3 - \text{I}$ se forma una nueva fase en la superficie (ver figura 3.22a). Para identificar la fase que se está formando se ha recogido la imagen a más alta magnificación mostrada en la figura 3.22b, en la que identificamos tres áreas de distinto contraste enumeradas sobre la imagen. La región b corresponde a la matriz de $\text{Tm}_2\text{S}_3 - \text{I}$ en la orientación $[010]$ que hace frontera con una nueva fase que corresponde al polimorfo TmS_2 a lo largo del eje de zona $[100]$ y finalmente en el borde identificamos el TmS en su orientación $[110]$.

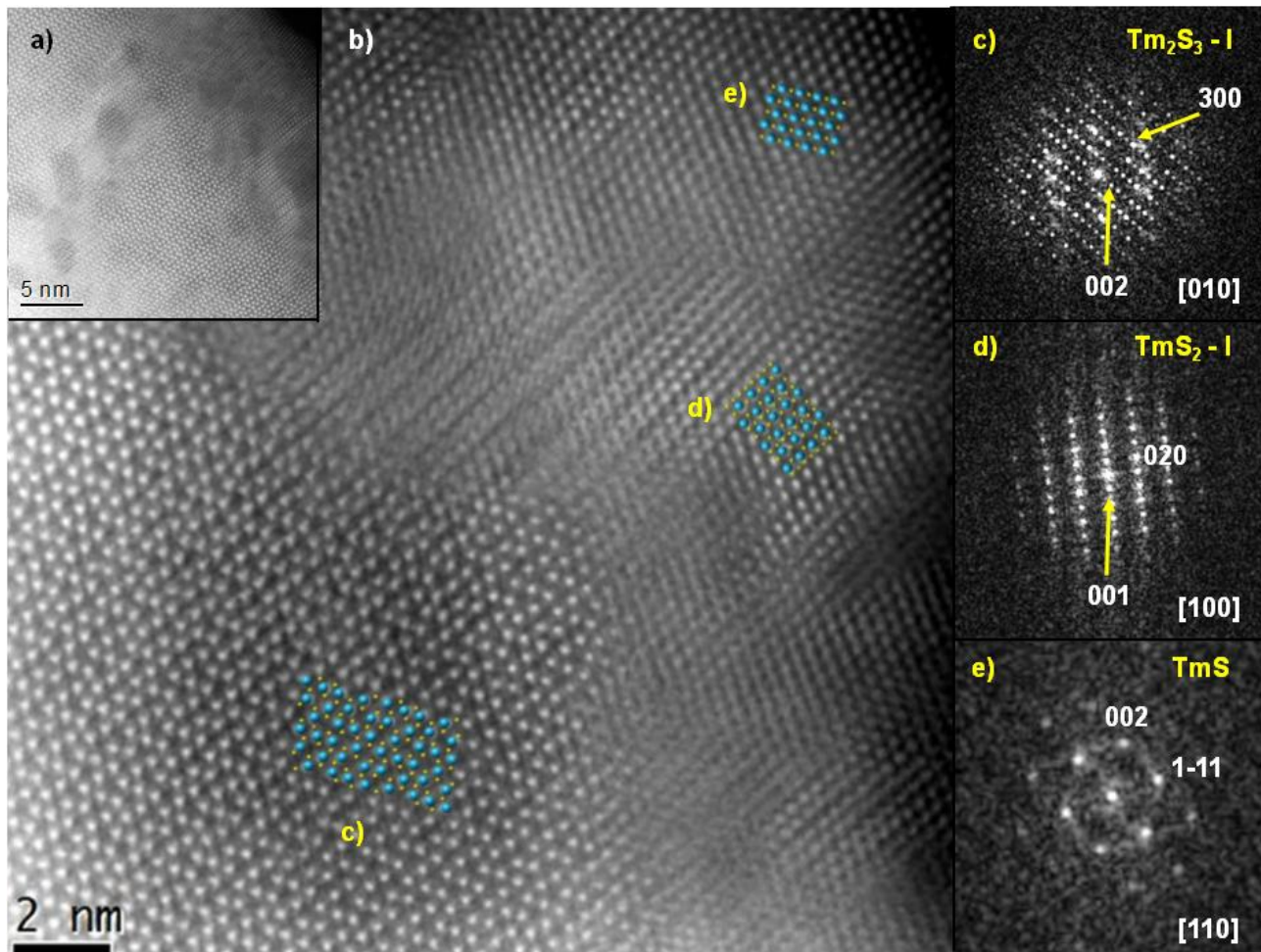


Figura 3.22. a) Imagen HAADF - STEM a baja magnificación. b) Imagen a mayor magnificación durante observación. En esta imagen se observan tres regiones que presentan distinto contraste y que han sido identificadas mediante sus diagramas de difracción digitales. c) $\text{Tm}_2\text{S}_3 - \text{I}$ orientado a lo largo del eje b. d) $\text{TmS}_2 - \text{I}$ orientado a lo largo del eje a. e) TmS orientado en la dirección $[110]$

Los daños por radiación en el microscopio electrónico se dividen en: a) radiólisis o ruptura de enlaces b) procesos de desplazamiento por golpes de radiación o *knock-on effects* y c) procesos de oxidación reducción del material bajo observación (Hobbs 1979). En el caso del $\text{Tm}_2\text{S}_3 - \text{I}$ ocurren los tres efectos, ya que la transformación del Tm_2S_3 al TmS_2 implica ruptura de enlaces

que disminuye el ratio Tm: S de 0.66 a 0.5 y desplazamiento de los átomos para formar esa nueva estructura como se observa en la frontera de Tm_2S_3 - TmS_2 de la figura 3xb. A continuación el paso de TmS_2 a TmS es proceso de óxido-reducción en el que el Tm^{3+} se reduce a Tm^{2+} y el débilmente enlazado anión disulfuro se oxida a S elemental en forma de vapor. Esta situación se interpreta a partir de la imagen HAADF-STEM de la figura 3.22b donde los planos del TmS_2 en los que se encuentra el anión disulfuro comienzan a colapsar por eliminación de los mismos durante el proceso rédox evolucionando a la estructura TmS en la orientación [110] como se representa en el esquema de la figura 3.23. Se puede por tanto describir el proceso global de daño por radiación a través de la siguiente ecuación:

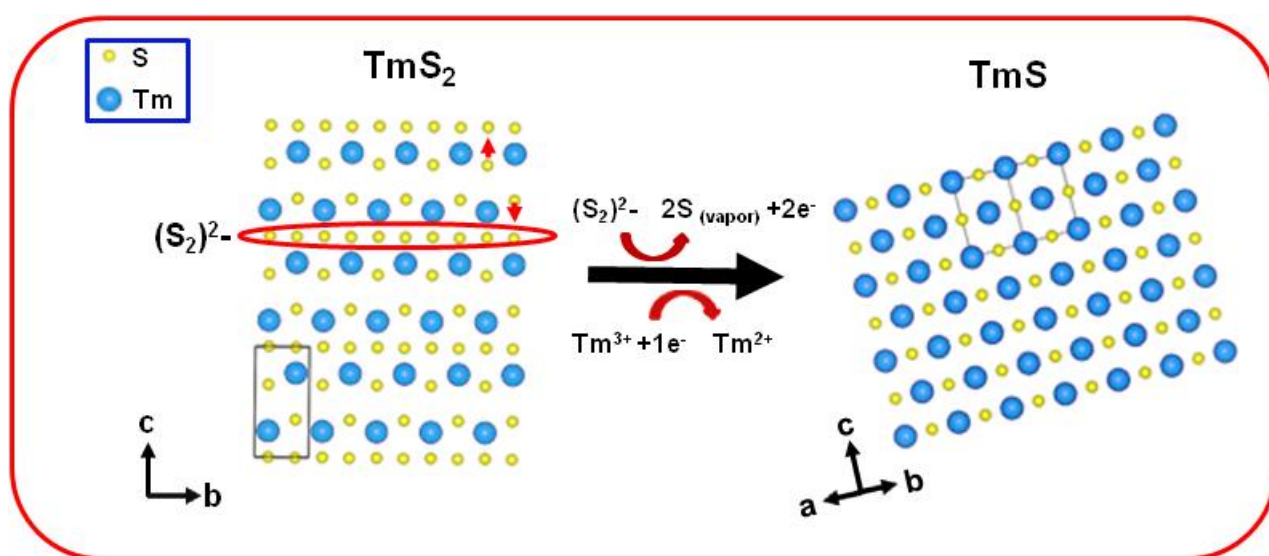
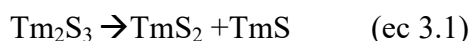


Figura 3.23. Mecanismo propuesto para la transformación del TmS_2 en TmS

El refinamiento de los parámetros de celda de las distintas fases identificadas, a partir de los datos de difracción de rayos X de polvo, quedan recogidos en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Parámetros obtenidos mediante el ajuste de perfil de los datos procedentes de la difracción de rayos X de polvo

Fase	G.E.	a (nm)	b (nm)	c (nm)	Ángulo (°)	V(nm ³)
TmS	Fm-3m (225)	0.5466(2)	0.5466(2)	0.5466(2)	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	0.1633(2)
$\text{Tm}_2\text{S}_3 - \text{I}$	P 2 ₁ /m (11)	1.0047(3)	0.3957(1)	1.7377(5)	$\beta = 98.63$	0.6839(8)
$\text{Tm}_2\text{S}_3 - \text{II}$	P 2 ₁ /m (11)	1.0853(3)	0.3872(1)	1.1103(3)	$\beta = 108.72$	0.4433(5)
$\text{Tm}_2\text{S} - \text{V}$	R-3c (167)	0.67721(5)	0.67721(5)	1.8235(1)	$\gamma = 120$	0.7242(2)

3.2. Síntesis en condiciones de alta presión y temperatura

Los polimorfos Tm_2S_3 – II; Tm_2S_3 – III y Tm_2S_3 – VI; así como el TmS_2 – II, se clasifican como compuestos que se estabilizan a alta presión, por lo que su síntesis sólo es posible mediante la aplicación de condiciones extremas sobre los polimorfos estables en condiciones normales.

Una vez estudiado cómo se comporta el sistema $\text{Tm} - \text{S}$ con la temperatura hasta llegar a la fase más estable, a continuación se ha sometido ese polimorfo Tm_2S_3 – I a unas condiciones de alta presión (3-8 GPa) así como evaluar la influencia del CS_2 en la síntesis bajo esas condiciones extremas de síntesis.

Síntesis

Inicialmente se prepararon 2g de Tm_2S_3 – I siguiendo el procedimiento descrito en el apartado anterior, con la adición de un tratamiento térmico de 5 h a 1273 K. El Tm_2S_3 – I obtenido se trató durante 30 min a una temperatura de 1373 K en condiciones de presión de 3, 5 y 8 GPa. Para evaluar el efecto CS_2 en estas condiciones se realizó un experimento en el que se impregno el precursor con 1 ml de CS_2 , sometiéndose a una presión de 4 GPa y una temperatura de 773 K.

Resultados y discusión

Como se observa en la figura 3.24, los difractogramas de rayos X de polvo, confirman la transformación de la fase Tm_2S_3 -I en la fase de alta presión Tm_2S_3 – III (*tipo Bi_2S_3*) para los diferentes tratamientos realizados.

Para confirmar la formación de este polimorfo como fase única se ha llevado cabo un estudio mediante microscopía electrónica de transmisión.

El estudio del espacio recíproco mediante SAED (figura 3.25) de las muestras tratadas a 3, 5 y 8 GPa, nos permiten identificar la fase Tm_2S_3 - III de simetría ortorrómbica (G.E.: Pnma N° 62) como fase única, indicando una completa transformación del Tm_2S_3 - I a Tm_2S_3 - III a 3 GPa sin producirse evolución estructural hasta los 8 GPa.

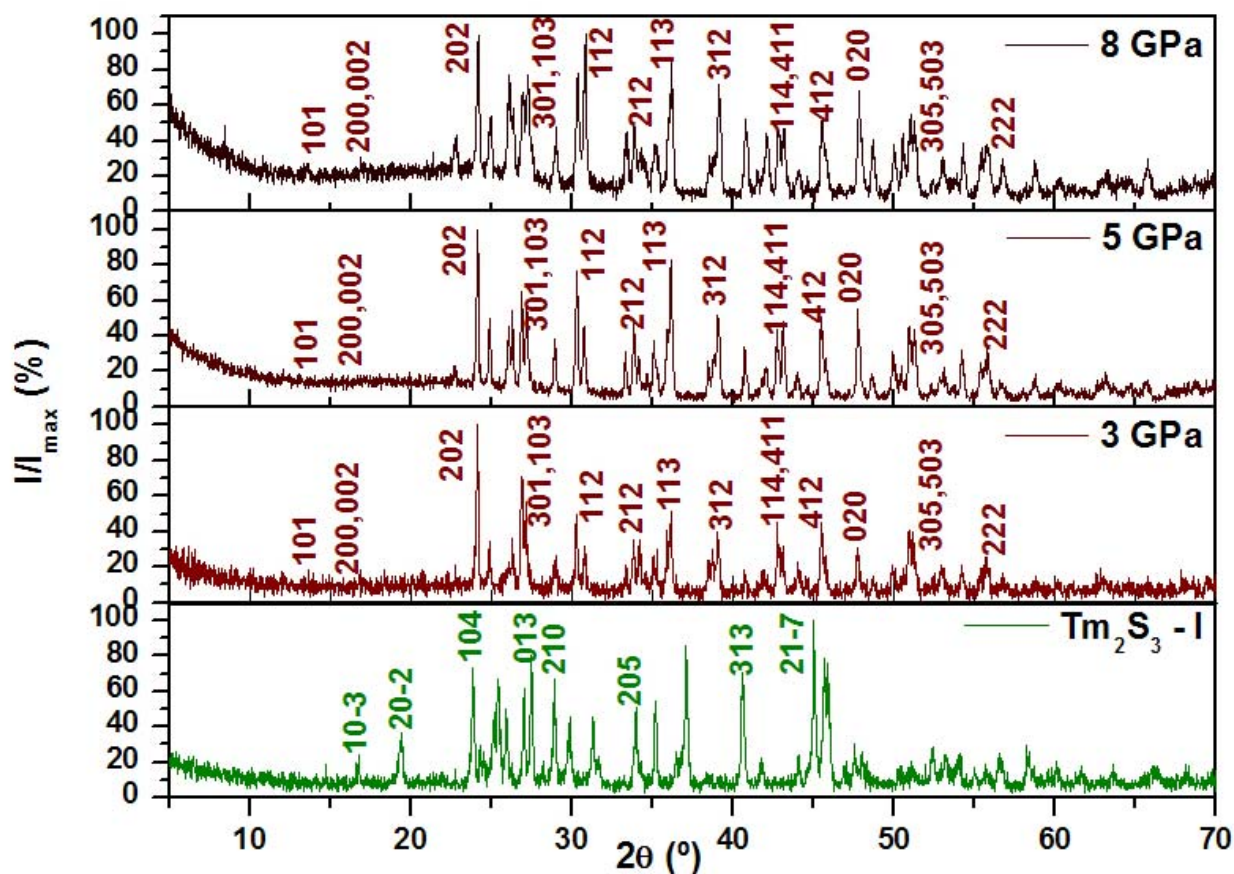


Figura 3.24. Difractogramas de Rayos X de polvo de las muestras $\text{Tm}_2\text{S}_3\text{-I}$ tratadas a diferentes condiciones de presión y temperatura

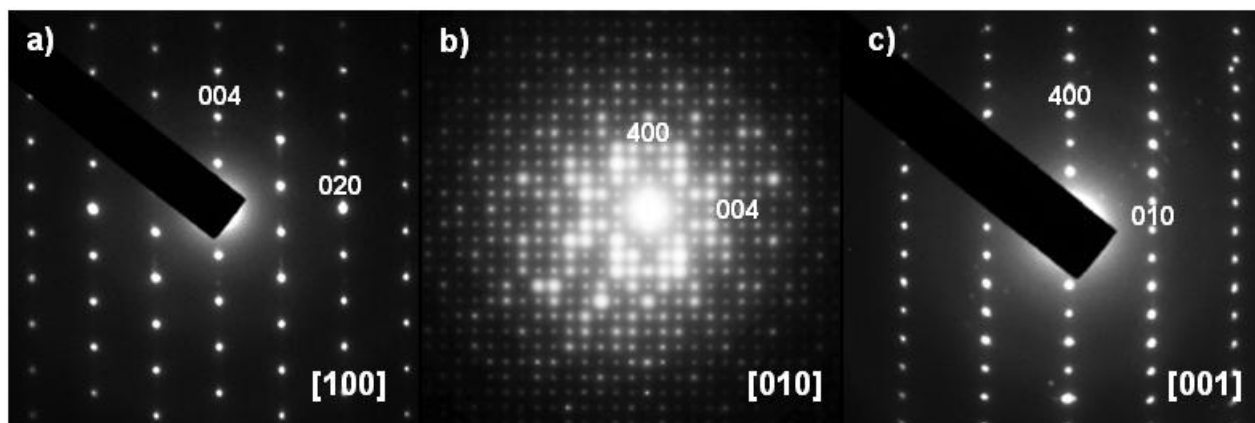


Figura 3.25. SAEDP's a lo largo de direcciones principales de la estructura. a) [100] b) [010] c) [001]

En la figura 3.26 se presentan las imágenes HRTEM en las orientaciones principales de la fase $\text{Tm}_2\text{S}_3\text{-III}$. Se observa que las micrografías de estos cristales no presentan defectos extensos y únicamente se observa la amorfización de la superficie del material durante la observación. En la imagen HRTEM correspondiente a la orientación [010] (figura 3.26b), se ha insertado una imagen calculada utilizando el modelo estructural de dicha fase, mostrando un buen ajuste con la experimental para valores de espesor del cristal $t = 5$ nm y desenfoque $\Delta f = -40$ nm. En esa

imagen HRTEM la variación de contraste corresponde a la proyección a-c de la celda unidad, sin embargo no resulta intuitivo identificar el contraste con las columnas atómicas proyectadas de la celda unidad en esa orientación. En este caso las imágenes en modo HAADF-STEM (ver figura 3.26d) resultan más intuitivas ya que el contraste debido a los puntos brillantes, está relacionado con el número atómico de las columnas atómicas en proyección, de forma que en este caso representa de forma evidente la subred de Tm como demuestra la buena correspondencia entre los puntos brillantes y las posiciones de los átomos de Tm representados en azul en el modelo estructural superpuesto sobre la imagen experimental.

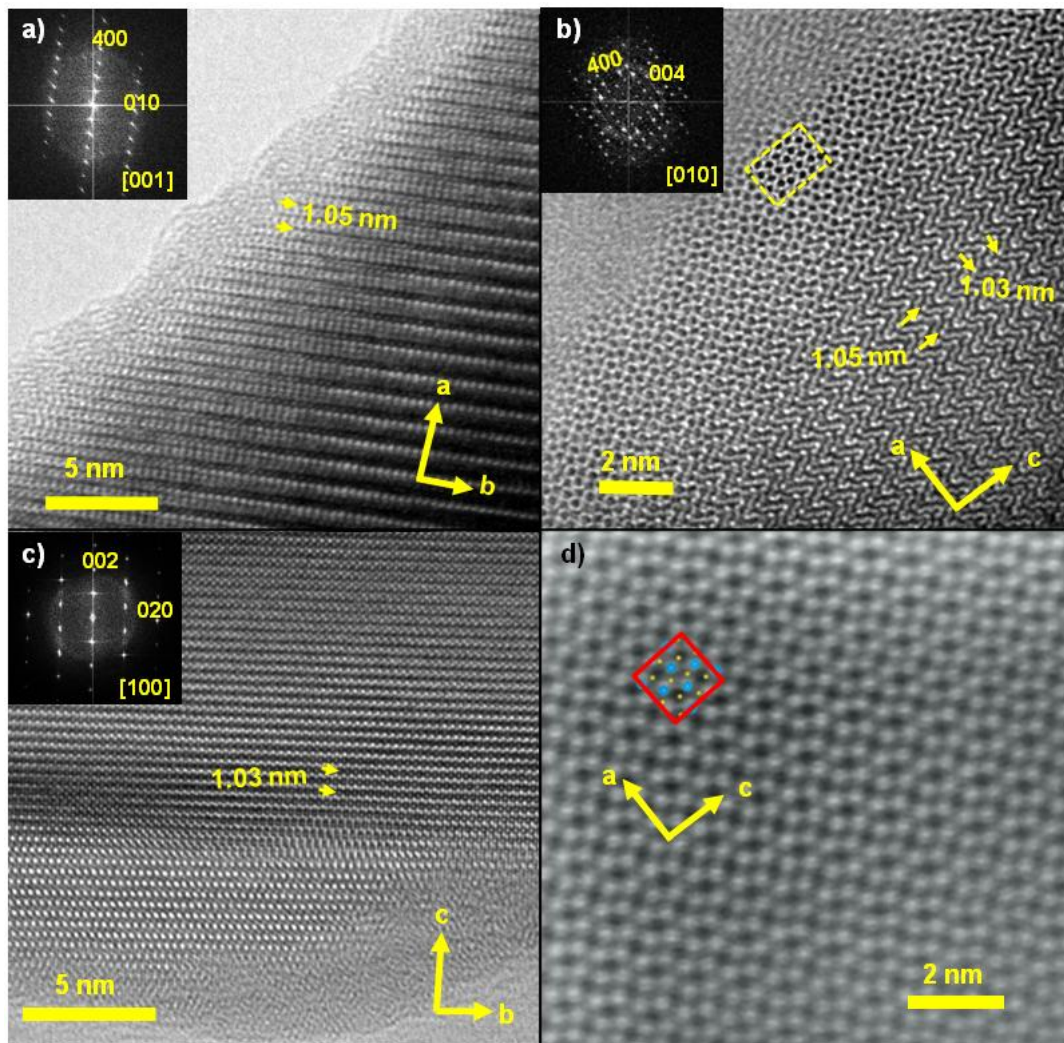


Figura 3.26. **a ,b y c)** Imagen HRTEM en la dirección [001], [010] y [100] , respectivamente, de la estructura. Las flechas amarillas marcan el tamaño de los parámetros de la celda unidad. En las tres imágenes se ha insertado el diagrama FFT que permite su identificación. **d)** Imagen HAADF –STEM. Los puntos brillantes corresponden a los átomos de tulio. Se ha insertado el modelo de la estructura en la que los tulios aparecen en azul, los aniones sulfuro en amarillo y la celda unidad en rojo.

Una vez identificada y caracterizada la fase presente en cada muestra, para el refinamiento de los parámetros de celda unidad se procedió al ajuste de perfil de los datos obtenidos a partir de la

difracción de rayos X de polvo (tabla 3.3). Como se puede observar, no hay diferencias significativas entre las muestras, presentando cristales ordenados en su estudio en el microscopio.

Tabla 3.3. Parámetros de celda refinados para el Tm_2S_3 -III a partir de los datos de XRPD.

P (GPa)	Fase	G.E.	a (nm)	b (nm)	c (nm)	V (nm ³)
3	Tm_2S_3 III	Pnma (62)	1.0490(2)	0.3809(1)	1.0377(4)	0.4146(5)
5	Tm_2S_3 III	Pnma (62)	1.0498(2)	0.38098(9)	1.0357(2)	0.4142(4)
8	Tm_2S_3 III	Pnma (62)	1.0482(3)	0.3804(2)	1.0348(3)	0.4126(6)

A continuación presentamos el estudio del efecto producido al impregnar con CS_2 a la fase Tm_2S_3 - I antes del tratamiento a alta presión, ya que se ha descrito que el tratamiento de Tm_2S_3 a 8 GPa y rango de temperatura 1273 y 1573 K produce $\text{TmS}_{1.9}$ con estructura tipo $\text{CeSe}_{1.9}$, de simetría tetragonal con grupo espacial $\text{P4}_2/\text{n}$ (No. 86) y parámetros reticulares $a = 0.8543(1)$ nm y $c = 1.5569(1)$ nm (Mueller et al. 2012).

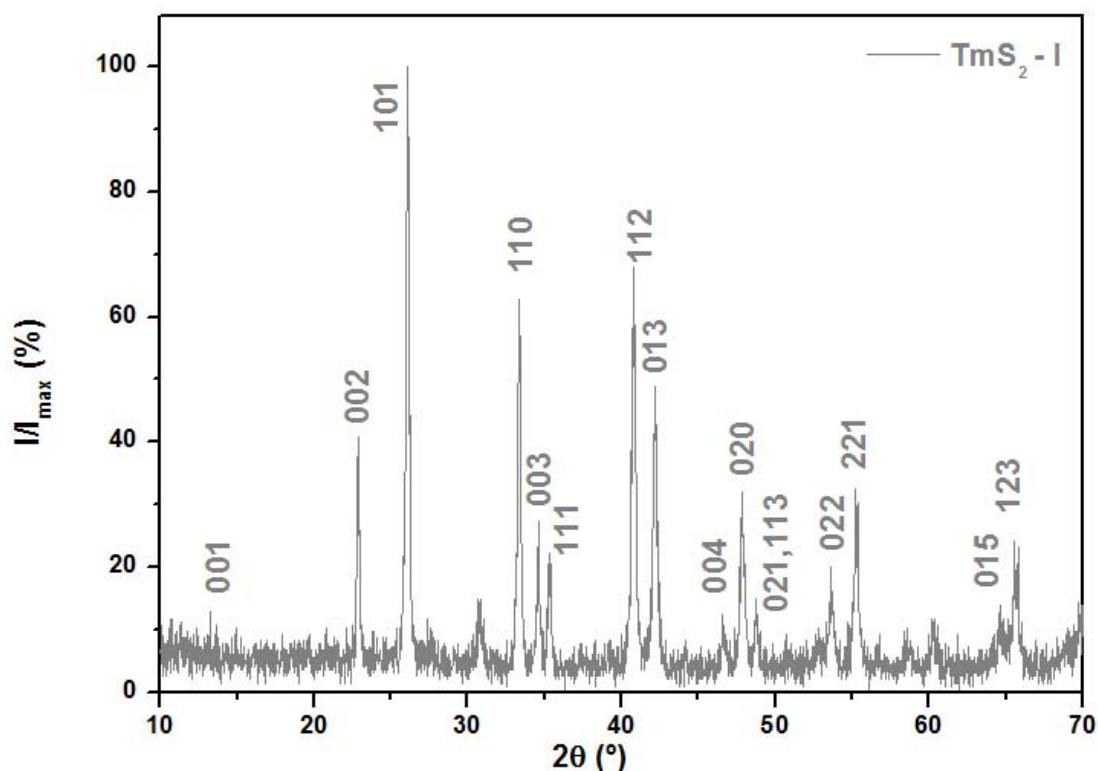


Figura 3.27. Difractograma de rayos X de polvo para la fase TmS_2 - I.

El difractograma de rayos X de polvo (ver figura 3.27) muestra, en este caso, que el tratamiento conduce a una fase distinta a las anteriores, cuyos máximos se pueden asignar a la fase

TmS₂ – I (G.E.: P4/nmm N° 129). A partir de dicho difractograma se han refinado los parámetros de celda para el polisulfuro TmS₂ – I (*tipo PbClF*), mediante un ajuste de perfil, obteniéndose los parámetros representados en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Parámetros de celda obtenidos mediante el ajuste de perfil para el TmS₂ –I.

Fase	G.E.	a (nm)	c (nm)	V (nm ³)
TmS ₂	P4/nmm (129)	0.3803(4)	0.77878(5)	0.1126(2)

Este tipo de polisulfuros de los lantánidos suelen presentar deficiencia aniónica describiéndose como LnX_{2-δ} (Ln: lantánido trivalente; X: S, Se; 0 ≤ δ < 0.3) y se han estudiado extensamente con el fin de caracterizar nuevas superestructuras en función de la cantidad de vacantes aniónicas y de sus propiedades térmicas (Vasilyeva and Belaya 1999; Rao and Müller 2004; Doert et al. 2007a, 2007b, 2007c, 2012; Chusova et al. 2008; Graf and Doert 2009; Schleid et al. 2009; Zelenina et al. 2010; Vasilyeva and Nikolaev 2010)

En general, la estructura cristalina de estos policalcogenuros LnX_{2-x} consiste en el apilamiento de unadoble capa corrugada [LnX]⁺ y un lámina plana [X]^{1-δ}. Esta lámina es la que incorpora las vacantes de calcogenuro así como iones X²⁻ individuales junto a los aniones dinucleares [X₂]²⁻ para mantener la electroanulidad. La cantidad de defectos de calcogenuro así como el posible orden de los mismos determinan el tipo de superestructura que se origina, además hay que destacar que esos defectos se encuentran siempre en la lámina [X]^{1-δ}.

Con el fin de determinar si se ha formado la fase estequiométrica TmS₂ – I (G.E.: P4/nmm N° 129) o alguna nueva fase con deficiencia aniónica TmS_{2-x} se ha llevado a cabo un estudio mediante microscopía electrónica de transmisión. Así, en la figura 3.28 se muestra el diagrama SAED de un cristal de la fase TmS₂ – I tetragonal orientada a lo largo del eje [010] de la estructura. Junto a ese diagrama se muestra la imagen HRTEM correspondiente en la que la repetición de contraste corresponde a la proyección a-c de la celda unidad (fig 3.28b). Nótese que la imagen calculada a partir del modelo estructural para un espesor de 2 nm y desenfoque de -40 nm muestra un buen ajuste con la imagen experimental. Asimismo, se ha recogido la imagen en modo STEM-HAADF (fig 3.28c) en la que la subred de cationes se identifica con los puntos brillantes y se ajusta perfectamente con el modelo estructural superpuesto. Se puede apreciar asimismo como en algunas zonas se pierde resolución debido al daño que la sonda electrónica en modo STEM produce sobre el material y dificulta obtener imágenes en este modo de trabajo.

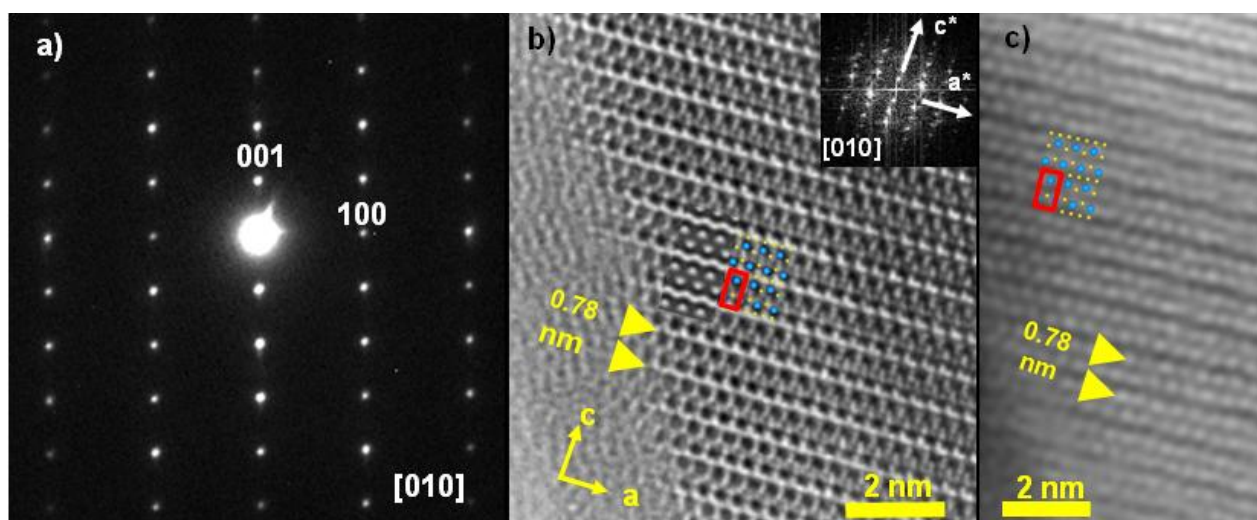


Figura 3.28. a) SAEDP en al dirección [010] de la estructura. b) Imagen de alta resolución en la que se ha insertado su FFT. Asimismo se ha insertado el modelo estructural y la imagen simulada a partir del modelo propuesto. En amarillo se señala el eje c de la celda unidad. c) Imagen HAADF-STEM en la que sólo se observan las columnas de átomos correspondientes a los cationes. Como en el caso anterior se ha señalado el eje c y se ha insertado el modelo de la estructura.

Además del TmS_2 – I se han encontrado cristales cuyos SAEDP's (figura 3.29) pueden interpretarse como una superestructura de la estructura tetragonal del TmS_2 – I. Así, los diagramas de las figuras 3.29a y 3.29b corresponden a la orientación [010] de la fase tetragonal y de la superestructura respectivamente. Nótese que los diagramas de la superestructura se han indexado en base a la subcelda tetragonal. Se observa que en el diagrama de la figura 3.29b además de los máximos de la celda básica aparecen nuevos máximos extra dando lugar a una superestructura $4 \cdot d(100)_{\text{TmS}_2}$ y $2 \cdot d(001)_{\text{TmS}_2}$. Además explorando el espacio recíproco del cristal se llega a otro diagrama SAED muy denso que corresponde a la orientación [201] de la celda base TmS_2 (ver figura 3.29c) en la que los máximos extra origina una superestructura $3 \cdot d(010)_{\text{TmS}_2}$ y $4 \cdot d(-102)_{\text{TmS}_2}$.

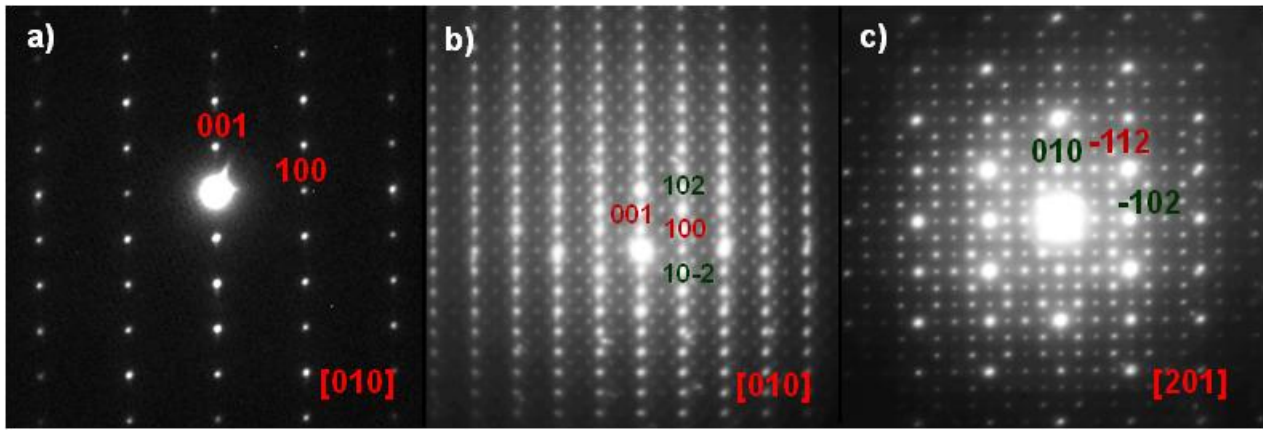


Figura 3.29. a) SAED correspondiente a un cristal de $\text{TmS}_2 - \text{I}$. b) y c) SAEDP de la superestructura. Se ha indexado en referencia a la estructura del polisulfuro. Las reflexiones menos intensas corresponden a máximos de superestructura. En verde se mantienen los índices correspondientes al polisulfuro.

Estos resultados conducen a una nueva superestructura ortorrómbica de parámetros $a = 4 \cdot d(100)_{\text{TmS}_2} = 1.52 \text{ nm}$, $b = 2 \cdot d(001)_{\text{TmS}_2} = 1.56 \text{ nm}$ y $c = 3 \cdot d(010)_{\text{TmS}_2} = 1.14 \text{ nm}$. Sin embargo, si nos fijamos en los planos marcados en verde es posible definir una celda de mayor simetría si los tomamos como base para formar en este caso una celda tetragonal (pseudocúbica) de parámetros $a = b = 4 \cdot d(102)_{\text{TmS}_2} = 1.09 \text{ nm}$ y $c = 3 \cdot d(010)_{\text{TmS}_2} = 1.14 \text{ nm}$.

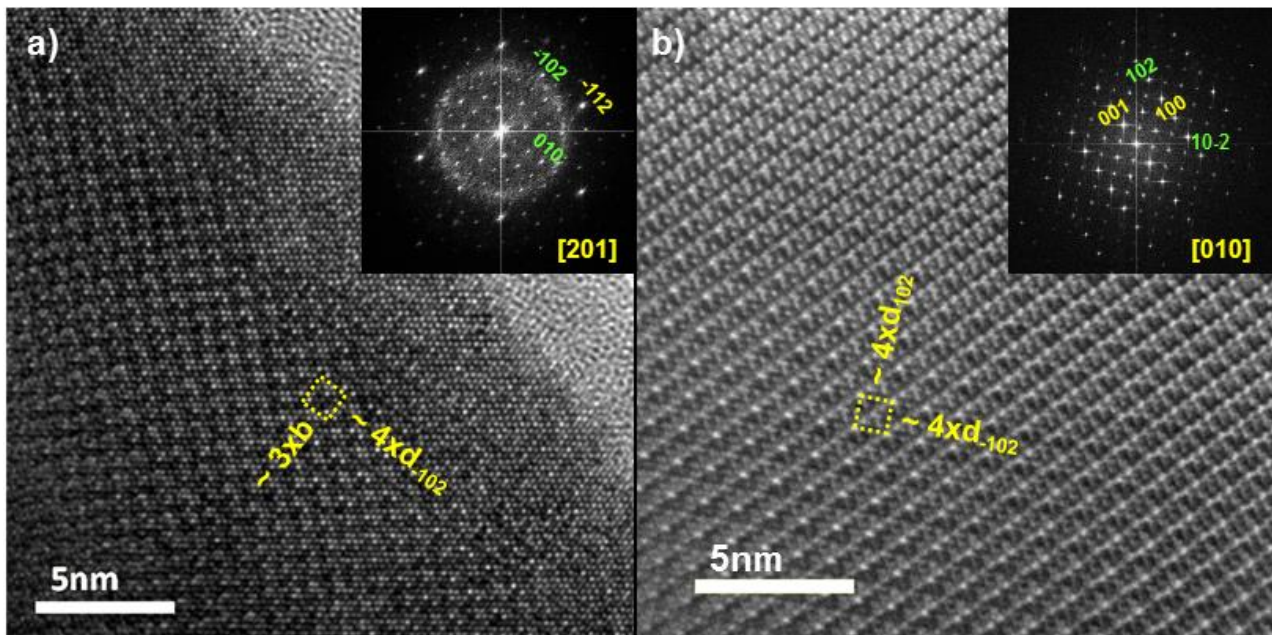


Figura 3.30. Imágenes HRTEM correspondientes a la superestructura en las direcciones $[201]$ (a) y $[010]$ (b). Se han insertado los diagramas FFT y se han señalado las dimensiones de la superestructura en amarillo en las imágenes.

En la figura 3.30, se muestran las imágenes HRTEM de dos cristales presentando esta nueva superestructura en las orientaciones $[201]$ (fig. 3.30a) y $[010]$ (fig. 3.30b) en las que el contraste produce una periodicidad, que nos permite definir la proyección de la nueva celda unidad

pseudocúbica de la superestructura del $\text{TmS}_{2-\delta}$, cuyo origen procede del orden de las vacantes aniónicas dentro de la capa $[\text{S}]^{1-\delta}$.

Según nuestro estudio el CS_2 actúa principalmente como fuente de azufre durante la síntesis en condiciones de alta presión y alta temperatura, pues permite obtener mayoritariamente la fase estequiométrica TmS_2 - I, mientras que al utilizar este tipo de condiciones se obtienen las fases deficientes en aniones.

Resumen y Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado, fundamentalmente mediante microscopia electrónica de transmisión, la evolución estructural y microestructural del sistema tulio-azufre con la temperatura. Se ha comprobado que el empleo de un precursor como $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$, de bajo punto de descomposición, en atmósfera de H_2S conduce a un intermedio de baja cristalinidad que comienza a incorporar el azufre mediante la formación de la fase $\text{Tm}_2\text{O}_2\text{S}$ que se mantiene hasta los 973 K. A esa temperatura se detectan además cristales de la fase TmS , *tipo NaCl*, con defectos en forma de maclas e intercrecimientos con la fase de maclado químico Tm_5S_7 . Al incrementar la temperatura hasta 1073 K todavía se identifican las fases $\text{Tm}_2\text{O}_2\text{S}$ y TmS , pero aparece como mayoritaria la fase *tipo corindón* Tm_2S_3 - V; cuya síntesis ha sido descrita a temperaturas superiores a 1573 K. A 1173 K, se consigue obtener el sesquisulfuro de tulio mayoritariamente en forma de Tm_2S_3 - V, temperatura 400 K inferior a la bibliográfica, aunque en la muestra se han identificado además el polimorfo Tm_2S_3 - II, considerado un polimorfo de alta presión, y el Tm_2S_3 - I que es la fase estable a alta temperatura. Finalmente a 1273 K, estabiliza como fase única el polimorfo Tm_2S_3 - I. Se ha observado en este polimorfo que a pesar de ser la fase estable de alta temperatura sufre daño por radiación del haz de electrones (*radiation damage*) incidente dando lugar a la transformación del Tm_2S_3 - I a $\text{TmS}_{2-\text{I}}$ y TmS , como se ha comprobado mediante difracción de electrones y el análisis de las imágenes HAADF-STEM.

Finalmente, el empleo de la alta presión conduce a la transformación del polimorfo Tm_2S_3 - I al Tm_2S_3 - III entre 3 y 8 GPa. Finalmente la impregnación del precursor Tm_2S_3 - I con CS_2 , ha demostrado ser una fuente de azufre durante la síntesis de alta presión permitiendo estabilizar como fase mayoritaria el polisulfuro estequiométrico TmS_2 -I. Además, se han identificado cristales con deficiencia aniónica que presentan una nueva superestructura pseudocúbica de parámetros $a=b=4 \cdot d(102)\text{TmS}_2 = 1.09 \text{ nm}$ y $c=3 \cdot d(010)\text{TmS}_2 = 1.14 \text{ nm}$ asociada al orden de las vacantes aniónicas dentro de la capa $[\text{S}]^{1-x}$.

4. Estabilización de la fase γ - Ln_2S_3 . ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ y Gd).

Los sesquisulfuros de los elementos lantánidos (del lantano al disprosio) presentan tres tipos estructurales. El A o $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$ es estable a temperaturas inferiores a 1173 K, la estructura es ortorrómbica (G.E. Pnma N° 62). El B o β cuyo prototipo es el $\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$, es estable entre 1173 y 1473 K. De simetría tetragonal (G.E. I_4/acd N° 142), consiste en una solución sólida de fórmula $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14-x}\text{O}_x$, donde el valor $x = 0$ sólo se da para el caso del lantano ($\beta\text{-La}_2\text{S}_3$). La estructura es muy compleja y aún existe controversia sobre la composición. El tipo C o γ es estable a temperaturas superiores a 1473 K y presenta simetría cúbica (G.E. I-43d N° 220) siendo el prototipo el Th_3P_4 (Flahaut 1979).

Las propiedades ópticas de la fase $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ llamaron la atención sobre su uso como pigmento ecológico (Maestro 1986). Este sulfuro presenta un color rojo oscuro y es un candidato para la utilización como pigmento para plásticos y pinturas, en sustitución de los sulfoseleniuros de cadmio mucho más contaminantes (Berte 2001).

La estructura de la fase gamma del sesquisulfuro de cerio fue descrita por primera vez en el año 1949 (Zachariasen 1949). Este polimorfo del sesquisulfuro de cerio presenta la estructura **tipo Th_3P_4** (G.E.: I-43d N° 220). En esta estructura de simetría cúbica, el cerio (III) presenta una primera esfera de coordinación de ocho aniones sulfuro. El poliedro formado por estos iones es un bisdisfenoides (figura 4.1a). Estos bisdisfenoides se unen formando cadenas por compartición de aristas (figura 4.1b). Estas cadenas que comparten aristas forman estructuras tridimensionales. La estructura completa puede describirse a partir de tres de estas estructuras tridimensionales, giradas entre sí 90° e interpenetradas, de tal forma que los bisdisfenoides de una subestructura comparten caras con los bisdisfenoides de las otras subestructuras. Esta estructura es estable en un amplio rango de composición, entre el Ce_2S_3 y el Ce_3S_4 . Esto se debe al contenido de la celda unidad en el que existe 1 vacante por cada 8 cerios ($\text{Ce}_2\text{S}_3 = \text{Ce}_{2.67}[\]_{0.33}\text{S}_4$; $[\] = \text{vacante}$). Estas vacantes se encuentran desordenadas en la estructura.

Respecto al origen de las propiedades ópticas, se ha determinado que el color rojo que presenta este compuesto se debe a transiciones localizadas entre los orbitales 4f y 5d de los cationes (Witz et al. 1996).

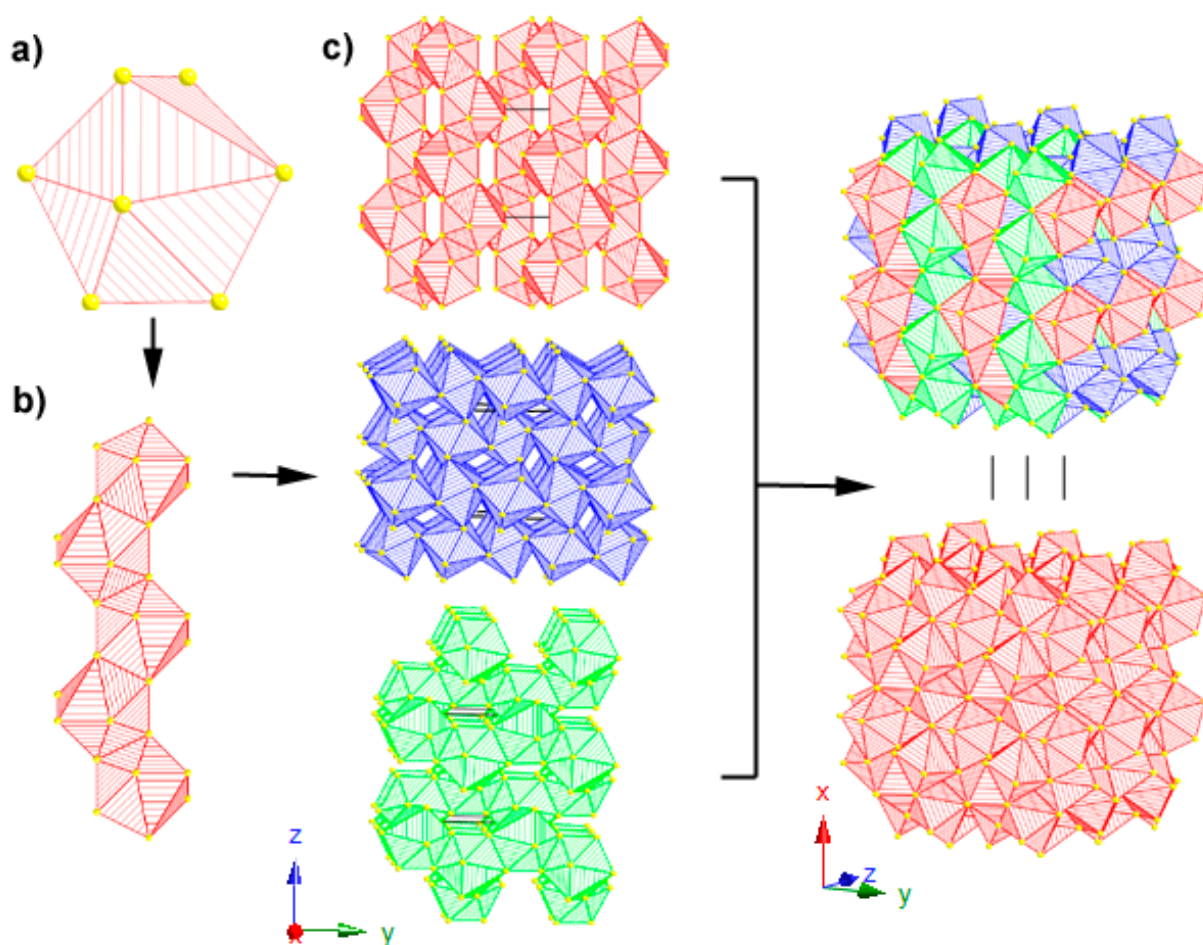


Figura 4.1. Estructura del γ - Ce_2S_3 . **a)** Bisdisfenioide $\{\text{CeS}_8\}$. **b)** Cadena de bisdisfenoides que comparten arista. **c)** Las tres redes formadas por las cadenas de bisdisfenoides que comparten aristas en las que se puede descomponer la estructura. La conexión entre las tres subredes se produce por compartición de caras entre los bisdisfenoides, generándose una estructura compacta.

Dos aspectos han centrado los estudios de este compuesto para su uso como pigmento. El primero es la estabilización del polimorfo γ a baja temperatura, puesto que es más estable a temperaturas superiores a 1673 K (Fitzpatrick and Munir 1967). El segundo es la manera de obtener una modulación de las propiedades del color. Entre las soluciones investigadas para resolver el primer aspecto destacan el uso de precursores en vez de partir de los óxidos (Romero et al. 1997, 1998, 2000; Trombe and Verelst 2001) y el dopaje de la estructura con otros cationes. En este aspecto se ha recurrido a sustituciones con cationes de la misma carga (tierras raras), como a sustituciones por cationes con distinta carga (alcalinos y alcalinotérreos) (Fitzpatrick and Munir 1967; Perrin and Wimmer 1996; Marrot et al. 1997; Vasilyeva et al. 1998). Respecto al control del color existen estudios sobre cómo afecta la introducción de otros cationes en la

estructura (Perrin and Wimmer 1996), así como el efecto que tiene la presencia de fases secundarias o heterogeneidades en las partículas en la muestra (Vasilyeva et al. 1998).

El objetivo de este estudio fue la estabilización a baja temperatura de la fase γ -Ce₂S₃ mediante la inserción de calcio y su estudio microestructural. Asimismo, se evalúan tanto las propiedades del color y el efecto que tiene la incorporación de diferentes contenidos en calcio, debido a su aplicabilidad como potenciales pigmentos para pinturas y plásticos de bajo impacto medioambiental. También se compara con los datos obtenidos para los sistemas análogos de elementos lantánidos: neodimio, samario, europio y gadolinio.

Estos sistemas ternarios son una disolución sólida entre el sulfuro de calcio (CaS) y el sesquisulfuro del lantánido (Ln₂S₃) para concentraciones bajas de calcio. Por lo que la sustitución catiónica seguiría la ecuación 4.1 para mantener la electroneutralidad.



Puesto que el rango de composiciones en las que es estable el tipo estructural gamma para los sistemas binarios de los lantánidos es Ln₂S₃ → Ln₃S₄ la cantidad de calcio máxima que se puede incorporar viene determinada por el número de vacantes de la estructura. El sistema puede formularse de dos maneras dependiendo de cómo formulemos el sulfuro del lantánido. Así, si lo formulamos como Ln₂S₃ el sistema quedaría formulado como Ca_{(3/2)y}Ln_{2-y}[]_{0.25-(1/2)y}S₃. Si se formula como Ln_{2.67}[]_{0.33}S₄, el sistema quedaría formulado como Ca_{(3/2)z}Ln_{(8/3)-z}[]_{1/3-(1/2)z}S₄. La relación entre z e y la queda expresada en la ecuación 4.2:

$$z = (4/3)y \quad (\text{ec 4.2})$$

Si formulamos el sistema como Ca_{(3/2)y}Ln_{2-y}[]_{0.25-(1/2)y}S₃; los valores de y variarían entre 0 y 0.5. Mientras que al formularlo Ca_{(3/2)z}Ln_{(8/3)-z}[]_{1/3-(1/2)z}S₄; los valores de z variarían entre 0 y 0.67 como queda reflejado en la tabla 4.1.:

Tabla 4.1. Sistema CaS-Ln₂S₃. Cantidad de calcio insertable en la estructura.

Nº Átomos por celda unidad				Fórmula			
Ca ²⁺	Ln ³⁺	[]	S ⁻²	Ca _{(3/2)y} Ln _{2-y} [] _{0.25-(1/2)y} S ₃	y	Ca _{(3/2)z} Ln _{(8/3)-z} [] _{1/3-(1/2)z} S ₄	z
0	10.67	1.33	16	Ca _{0.00} Ln _{2.00} [] _{0.25} S ₃	0.00	Ca _{0.00} Ln _{2.67} [] _{0.33} S ₄	0.00
1	10.00	1.00	16	Ca _{0.19} Ln _{1.88} [] _{0.19} S ₃	0.12	Ca _{0.25} Ln _{2.50} [] _{0.25} S ₄	0.17
2	9.33	0.67	16	Ca _{0.38} Ln _{1.75} [] _{0.12} S ₃	0.25	Ca _{0.50} Ln _{2.33} [] _{0.17} S ₄	0.34
3	8.67	0.33	16	Ca _{0.56} Ln _{1.62} [] _{0.062} S ₃	0.38	Ca _{0.75} Ln _{2.17} [] _{0.08} S ₄	0.50
4	8.00	0.00	16	Ca _{0.75} Ln _{1.50} [] _{0.00} S ₃	0.50	Ca _{1.00} Ln _{2.00} [] _{0.00} S ₄	0.67

Síntesis

Para la preparación de las muestras se ha recurrido al método de descomposición de precursores en atmósferas especiales. En este caso se han utilizado como reactivos de partida el $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.997 %, Sigma-Aldrich), y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99+, Fluka). Las muestras se trataron durante 1h a 723K para descomponer los nitratos, después se subió la temperatura hasta 1273K durante 1h. Tras una molienda se realizó un segundo tratamiento de 5h a 1273. Durante los tratamientos térmicos se utilizó un flujo de $\text{H}_2\text{S}(10\%)/\text{Ar}$ de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ y de Ar burbujeado en CS_2 de $20 (\text{cm}^3/\text{min})$.

Resultados

Las observaciones realizadas mediante microscopía electrónica de barrido proporcionan información acerca de la forma y tamaño de los materiales preparados (figura 4.2)

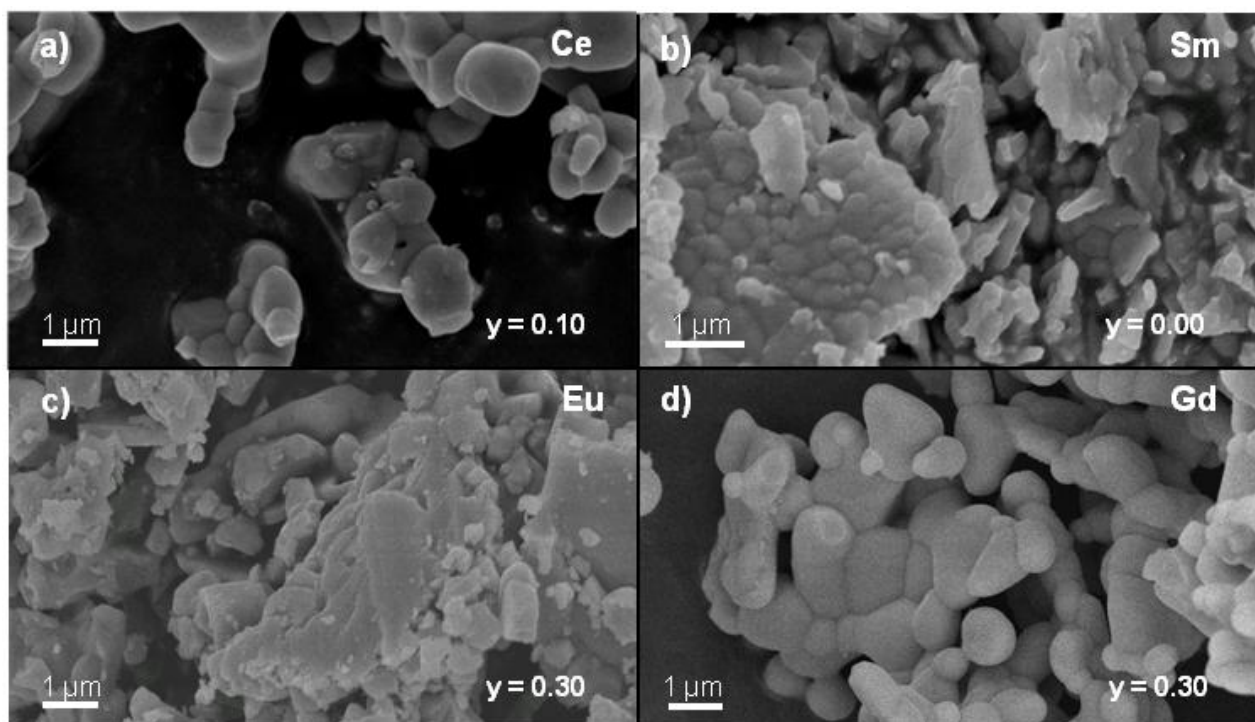


Figura 4.2. Imágenes de barrido para distintas muestras de los sistemas $\text{Ca}_{(3/2)y}\text{Ln}_{2-y}[\text{S}]_{0.25-(1/2)y}\text{S}_3\text{Ca}_x\text{Eu}_{1-x}\text{S}$. **a)** $\text{CaS-Ce}_2\text{S}_3$ para $y=0.10$ **b)** $\text{CaS-Sm}_2\text{S}_3$ para $y=0.00$ **c)** CaS-EuS para $y=0.30$ **d)** $\text{CaS-Gd}_2\text{S}_3$ para $y=0.30$

Todas las muestras presentan una morfología irregular, dicha apariencia es característica de las muestras que proceden de un fundido y ha sido observada en la obtención de otros sulfuros a partir de nitratos en atmósfera de H_2S (Urones-Garrote et al. 2002, 2004; E. Urones-Garrote et al. 2006). El tamaño medio de las partículas se encuentra en el rango de $0.30\text{-}2.0 \mu\text{m}$, excepto en el caso del samario donde el tamaño es inferior $0.1\text{-}1.0 \mu\text{m}$. En el caso del europio, las muestras están constituidas por partículas de aspecto poligonal y tamaños entre 0.30 y $1.5 \mu\text{m}$.

III: Resultados y discusión

El estudio microestructural de las muestras se ha llevado a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión. El valor medio del análisis XEDS de 10 cristales (tabla 4.2) distintos en cada una de las muestras, indica que la cantidad de calcio incorporada es inferior a la calculada a partir de la fórmula nominal. Esta discrepancia se debe a la formación de CaS identificados en las muestras mediante microscopía electrónica de transmisión.

Tabla 4.2. Composiciones experimentales determinadas mediante XEDS de los distintos sistemas $\text{CaS-Ln}_2\text{S}_3$

Lantánido	y_{nominal}	XEDS	$y_{\text{experimental}}$
Ce	0.10	$\text{Ca}_{0.11(3)}\text{Ce}_{1.93(2)}[\]_{0.22}\text{S}_3$	0.07
Nd*	0.10	$\text{Ca}_{0.10(1)}\text{Nd}_{1.94(1)}[\]_{0.22}\text{S}_3$	0.07
Sm'	0.10	$\text{Ca}_{0.11(5)}\text{Sm}_{1.92(3)}[\]_{0.22}\text{S}_3$	0.07
Eu'	0.10	$\text{Ca}_{0.07(1)}\text{Eu}_{0.93(1)}[\]_{0.00}\text{S}$	0.07
Gd''	0.10	$\text{Ca}_{0.10(1)}\text{Gd}_{1.93(1)}[\]_{0.22}\text{S}_3$	0.07
Ce	0.30	$\text{Ca}_{0.27(3)}\text{Ce}_{1.82(2)}[\]_{0.16}\text{S}_3$	0.18
Nd*	0.30	$\text{Ca}_{0.34(8)}\text{Nd}_{1.77(5)}[\]_{0.13}\text{S}_3$	0.23
Sm'	0.30	$\text{Ca}_{0.39(5)}\text{Sm}_{1.74(3)}[\]_{0.12}\text{S}_3$	0.26
Eu'	0.30	$\text{Ca}_{0.16(3)}\text{Eu}_{0.84(3)}[\]_{0.00}\text{S}$	0.16
Gd''	0.30	$\text{Ca}_{0.43(2)}\text{Gd}_{1.71(1)}[\]_{0.11}\text{S}_3$	0.29

* (E. Urones-Garrote et al. 2006), ' (Pedreño-Sánchez 2007), '' (González-Rincón 2008)

El estudio del espacio recíproco mediante TEM de las muestras con $y = 0$, indica que las muestras con Ln: Sm y Gd presentan el **tipo estructural α - Gd_2S_3** , para Ln: Ce el **β - $\text{Pr}_{10}\text{S}_{15-x}\text{O}_x$** , mientras que para Ln = Eu se identifica una fase **tipo NaCl** de estequiometría EuS. Además, la ausencia de máximos de difracción extras o líneas de intensidad difractada difusa en los diagramas de difracción de electrones de área seleccionada de la figura 4.3, indican una buena cristalinidad así como la ausencia de defectos extensos.

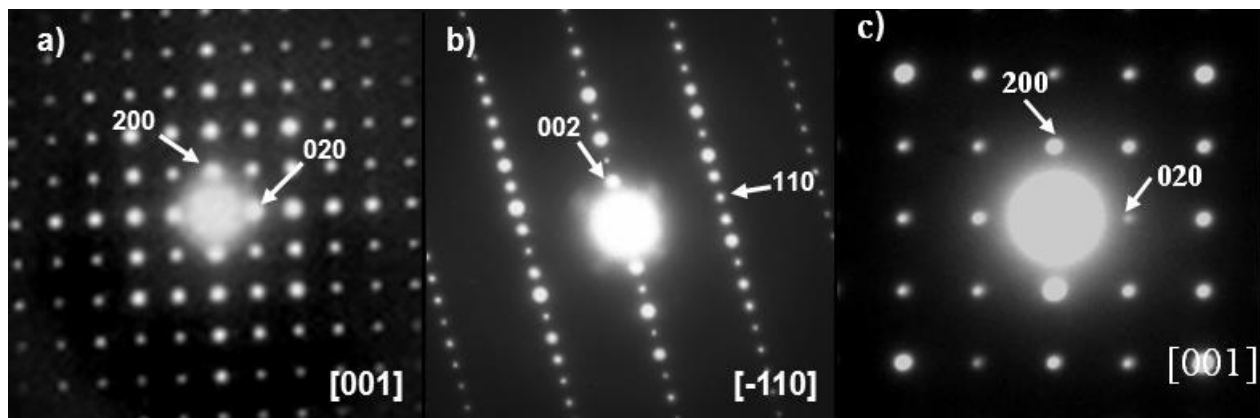


Figura 04.3. SAEDP's correspondientes a las muestras con $y = 0$. **a)** $\text{Ce}_{10}\text{S}_{15-x}\text{O}_x$ (fase β) **b)** Sm_2S_3 y Gd_2S_3 (fase α) y **c)** EuS (fase **tipo NaCl**)

Esta situación se confirma en las imágenes HRTEM donde el contraste observado corresponde a fases bien ordenadas sin defectos extensos (figura 4.4) y únicamente se detecta la amorfización del borde del cristal que es una situación habitual en los sulfuros.

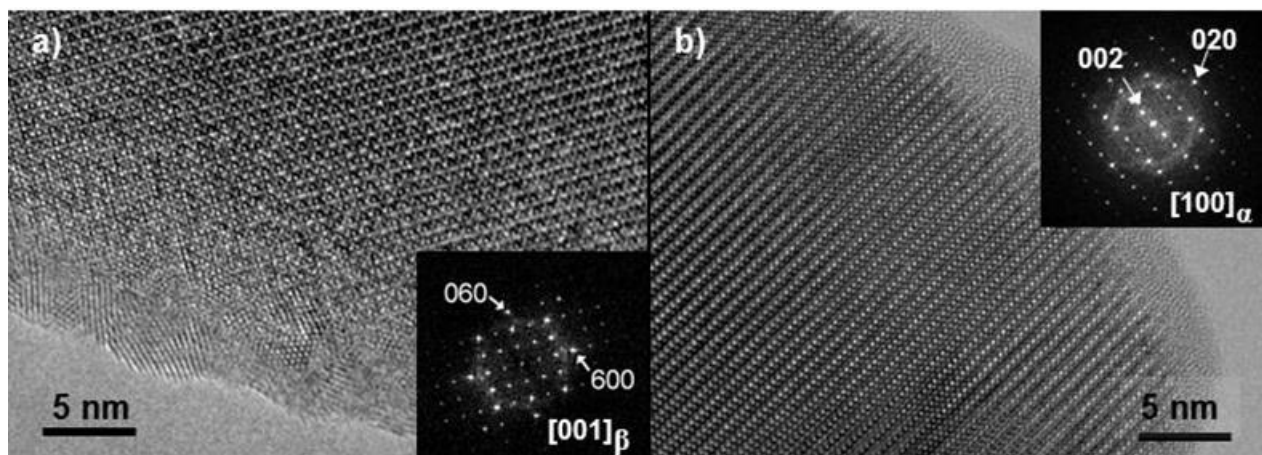


Figura 4.4. Imágenes HRTEM de cristales bien ordenados correspondientes a las muestras: **a)** β - $\text{Ce}_{10}\text{S}_{15-x}\text{O}_x$ y **b)** α - Sm_2S_3 . Las transformadas de Fourier de dichas imágenes corroboran la ausencia de defectos.

La incorporación de cationes Ca^{2+} ($y > 0$), conduce en las fases con Ln: Ce, Sm y Gd, a la estabilización de la fase con estructura tipo γ - Ln_2S_3 como se deduce del estudio del espacio recíproco mediante los diagramas SAED (figura 4.5) correspondientes a las direcciones principales.

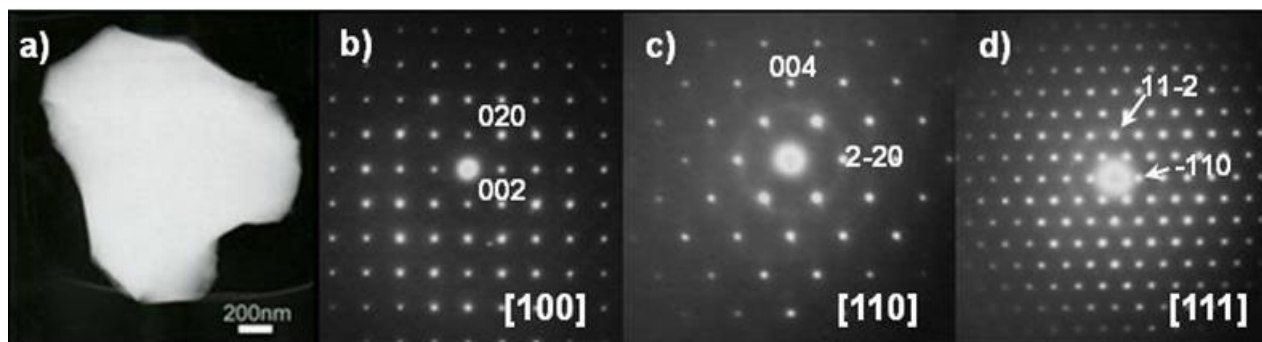


Figura 4.5. **a)** Imagen de bajos aumentos de un cristal de la fase γ para el sistema $\text{Ca}_{(3/2)y}\text{Ce}_{2-y}[\text{S}_{0.25-(1/2)y}\text{S}_3]$ $y=0.10$. Diagramas SAED representativos de dichas muestras a lo largo de las orientaciones **b)** $[100]$, **c)** $[110]$ y **d)** $[111]$

La ausencia en dichos diagramas de intensidad difractada difusa o máximos extra descarta tanto la existencia de fenómenos de orden a corto alcance en la subred catiónica como la presencia de defectos extensos debido a la incorporación de Ca^{2+} .

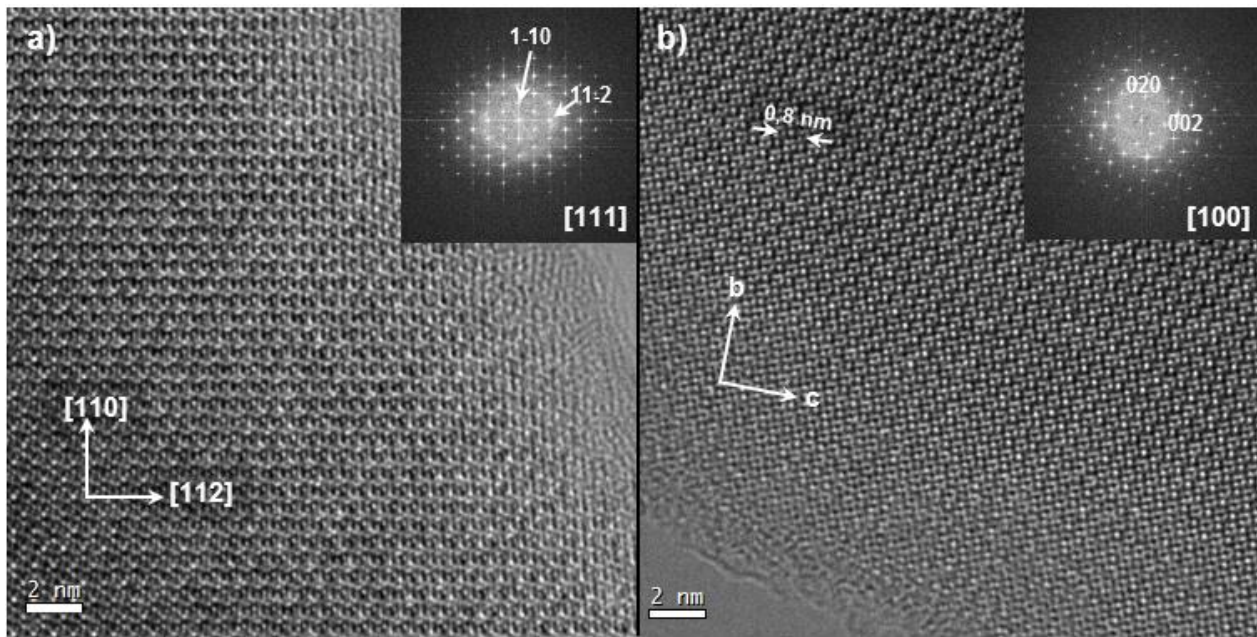


Figura 4.6. Imágenes HRTEM representativas a lo largo de las orientaciones [111] **(a)** y [100] **(b)** de la fase γ con $\text{Ln} = \text{Ce}$ y valor para $y=0.3$. En la parte superior se han insertado las transformadas de Fourier.

Esta situación se confirma en las imágenes HRTEM a lo largo de las orientaciones [100] y [111] mostradas en la figura 4.6, donde el contraste es característico de los cristales sin defectos extensos en su estructura.

Las muestras con $\text{Ln} = \text{Eu}$ presentan un comportamiento estructural distinto. Ya la fase con $y = 0$ presenta una estructura tipo NaCl, identificada como EuS , en la que el catión de la tierra rara presenta un estado de oxidación $2+$. Hasta la fecha el sesquisulfuro de Eu_2S_3 no ha sido obtenido dada la estabilidad del EuS y únicamente se ha conseguido preparar el compuesto Eu_3S_4 donde el europio presenta valencia mixta (Flahaut 1979). La incorporación de Ca^{2+} produce una disolución sólida del *tipo NaCl*, en la que la celda unidad disminuye en función del incremento del contenido en Ca^{2+} (ver tabla 4.3) ya que su radio iónico en coordinación octaédrica es inferior al del Eu^{2+} (0.128 nm) (Urones-Garrote et al. 2002). Este sistema se puede formular como $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$ con $0 \leq x \leq 0,3$. De nuevo, al igual que en las muestras anteriores, el contenido en calcio determinado mediante EDS es inferior al nominal debido a la formación de impurezas de CaS . A diferencia de las muestras anteriores, los diagramas SAED para $y > 0$ muestran intensidad difractada difusa entre los máximos de difracción como se observa en la figura 4.7a. Este fenómeno se asocia a orden a corto alcance entre Eu^{2+} y Ca^{2+} , sugiriendo que dichos cationes no se distribuyen de manera totalmente desordenada en la subred catiónica, siendo este el estado inicial de una posible superestructura. El contraste moteado que se observa en la imagen HRTEM a lo largo del eje de zona [001] (figura 4.7b) confirma dicho efecto.

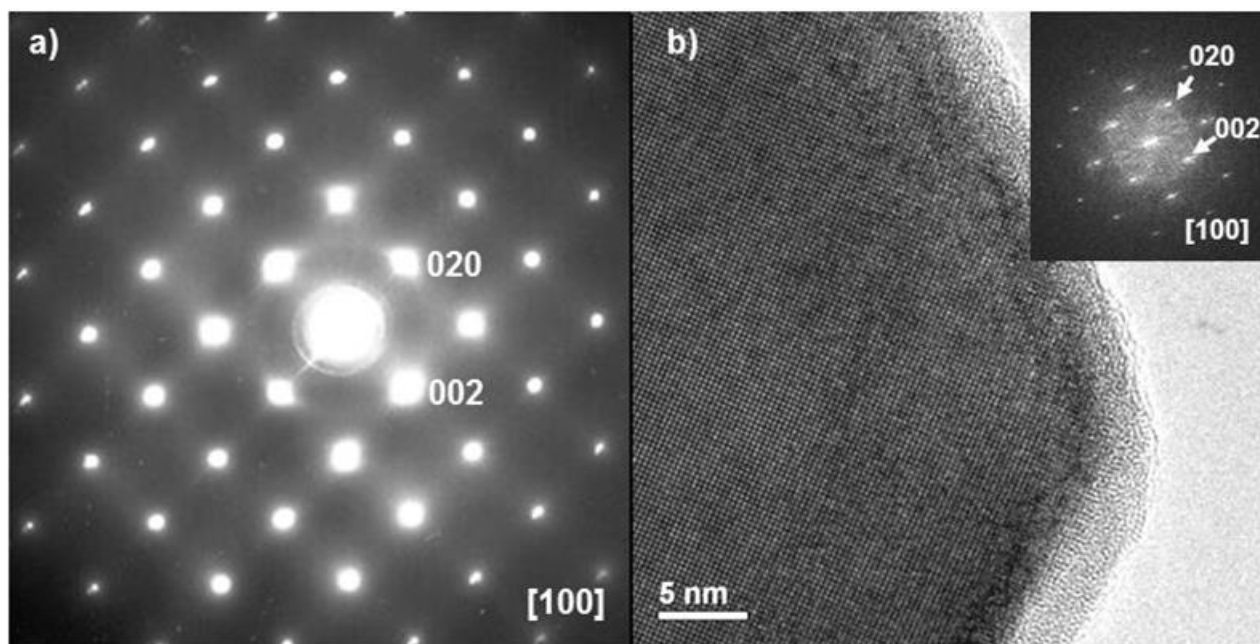


Figura 4.7. a) Diagrama SAED correspondiente al sistema $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$ con $x=0.30$, se aprecian claramente las líneas de intensidad difractada difusa entre los máximos de Bragg. b) Imagen HRTEM correspondiente a ese mismo cristal.

Una vez caracterizados los materiales, se han utilizado los datos de difracción de rayos X de polvo para refinar los parámetros de celda unidad. En la tabla 4.3 se representan los parámetros refinados para las muestras con Ln: Ce, Sm, Eu y Gd, incluyéndose datos bibliográficos correspondientes a Ln: Nd para su comparación (E. Urones-Garrote et al. 2006)

En las muestras de Sm y Gd dopados con Ca ($y > 0$), se estabiliza la fase Th_3P_4 incluso a pequeñas cantidades de Ca, de forma que la introducción de este catión en la matriz Ln_2S_3 , induce la estabilización de la fase γ a 1173 K disminuyendo en 300 K la temperatura estándar de estabilización de dicha fase.

Tabla 4.3. Parámetros de red refinados mediante datos de difracción de rayos X de polvo para las distintas fases sintetizadas.

Lantánido	Parámetros	y		
		0.0	0.1	0.3
Ce	Fase	β^*	γ	γ
	a	1.52326(8)	0.8627(5)	0.8604(6)
	b	2.0096(1)		
	c			
Nd*	Fase	α	γ	γ
	a	0.74406(2)	0.85282(8)	0.8529(2)
	b	0.40288(1)		
	c	1.55212(4)		
Sm'	Fase	α	γ	γ
	a	0.7387(2)	0.8464(4)	0.8429(3)
	b	0.39762(8)		
	c	1.5372(4)		
Eu'	Fase	NaCl	NaCl	NaCl
	a	0.5968(2)	0.5958(3)	0.5936(3)
Gd''	Fase	α	γ	γ
	a	0.7339(2)	0.8407(2)	0.8431(2)
	b	0.39354(6)		
	c	1.5288(3)		

* (E. Urones-Garrote et al. 2006), ' (Pedreño-Sánchez 2007), '' (González-Rincón 2008)

Los parámetros de celda unidad con distinto contenido de Ca^{2+} y el mismo catión Ln^{3+} no reflejan cambios representativos como se observa en la tabla 4.3, aunque el tamaño del radio iónico en coordinación ocho del Ca^{2+} (0.126 nm) y de los iones Ln^{3+} es distinto (Shannon 1976). Así, cabría esperar una contracción de parámetros en el caso de $\text{Ln} = \text{Ce}$ ya que su radio iónico en dicha coordinación (0,128 nm) es mayor al del Ca^{2+} , mientras que la sustitución de Nd^{3+} (VIII) = 0.125 nm, Sm^{3+} (VIII) = 0.122 nm, Gd^{3+} (VIII) = 0.119 nm (Shannon 1976). Debería producir un aumento de los parámetros reticulares. Esta anomalía se podría justificar atendiendo a que el balance de carga de la disolución sólida que se forma, descrito en la ecuación 4.1, implica que la incorporación de Ca^{2+} en la matriz Ln_2S_3 lleva asociada la eliminación de vacantes catiónicas en la subcelda catiónica que compensa parcialmente esas variaciones de la celda unidad dando lugar a un cambio no lineal de los parámetros en la disolución sólida. Esta afirmación se sostiene en estudios previos de la fase γ - Nd_2S_3 (Flahaut et al. 1965) en los rangos de composición $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Nd}_3\text{S}_4$ y $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{CaNd}_2\text{S}_4$. Dónde los parámetros sufren una dilatación del 0.1%. Únicamente al comparar las diferentes disoluciones sólidas, se detecta una contracción de los parámetros de reticulares al sustituir el catión de tierra rara debido a la contracción lantánida (Kittel 2005)

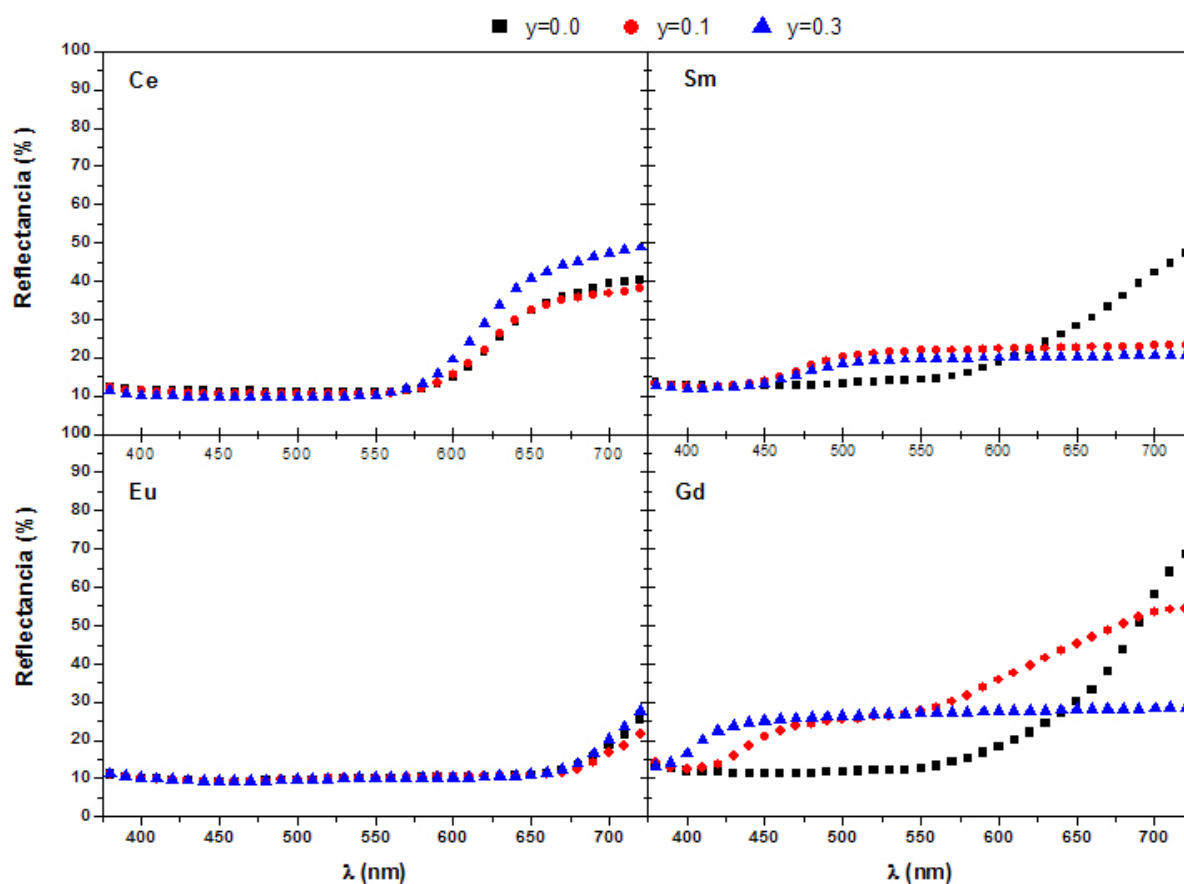


Figura 04.8. Espectros de reflectancia difusa en el visible de los sistemas $\text{Ca}_{(3/2)y}\text{Ln}_{2-y}[\text{O}]_{0.25-(1/2)y}\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}$) para los valores de y : 0.0 (cuadrado negro) 0.1 (círculo rojo) 0.3 (triángulo azul)

Con la finalidad de determinar las propiedades colorimétricas de los sistemas preparados, se ha efectuado un estudio mediante espectroscopía de reflectancia difusa (Tilley 2000) en la región del visible. En la figura 4.8 se representan los espectros de reflectancia para las distintas muestras, de los que se puede extraer las coordenadas de color empleando el espacio cieLab . En la tabla 4.4 se recogen las coordenadas de color de los distintos sistemas estudiados junto con los datos bibliográficos correspondientes a $\text{Ln}=\text{Nd}^{3+}$ para su comparación (E. Urones-Garrote et al. 2006)

Tabla 4.4. Parámetros L^* , a^* , b^* para $\text{Ca}_{(3/2)y}\text{Ln}_{2-y}[\text{I}]_{0.25-(1/2)y}\text{S}_3$ ($y = 0.0, 0.1, 0.3$).

Lantánido	Parámetro	y		
		0.0	0.1	0.3
Ce	L^*	*42.67	42.34	43.77
	a^*	*14.12	15.65	23.21
	b^*	*4.37	5.90	10.93
Nd*	L^*	44.63	56.41	58.04
	a^*	8.48	-2.52	-4.24
	b^*	6.12	13.13	9.97
Sm'	L^*	46.52	53.11	50.91
	a^*	9.82	-2.79	-2.45
	b^*	7.59	13.81	11.40
Eu'	L^*	37.87	38.29	37.96
	a^*	0.92	0.70	0.91
	b^*	2.25	2.39	1.98
Gd''	L^*	45.07	61.24	58.95
	a^*	13.21	7.38	-0.25
	b^*	8.20	15.68	3.60

* (E. Urones-Garrote et al. 2006), ' (Pedreño-Sánchez 2007), '' (González-Rincón 2008)

Todas las muestras con $\text{Ln} = \text{Eu}^{2+}$ presentan color negro como se observa en la gráfica de la figura 4.8 se caracterizan por una amplia banda de absorción en todo el rango del visible, lo que conduce a valores de las coordenadas a^* y b^* próximos a 0 y bajos valores de luminosidad (L^*). Para el resto de los lantánidos las muestras con $y = 0$ presentan color rojo cuya tonalidad depende del catión de tierra rara. Como se extrae de la tabla 4.4, la muestra de Ce presentan los mayores valores de la coordenada a^* , indicando que se consigue un color rojo de mayor pureza. Por otro lado, en todos los casos se detecta que la incorporación de Ca^{2+} mejora las propiedades de color reflejado en el aumento de las coordenadas a^* y b^* a diferencia de los resultados obtenidos por Eastman y col (Eastman et al. 1950) en estudios del sistema Ce-S donde la mejor calidad del color se encuentra en las muestras con mayor contenido de vacantes. El cambio de color más significativo se encuentra en las muestras de Ln: Sm^{3+} y Gd^{3+} con $y > 0$, asociado a la transición estructural, reflejado en el drástico desplazamiento del máximo de reflectancia a menores longitudes de onda. Así las muestras con Ln: Nd^{3+} y Sm^{3+} pasan de rojo a verde, mientras que en el caso del Gd^{3+} , el cambio de color es de rojo a naranja para $y = 0.10$ y a verde oscuro cuando $y=0.30$, reflejado de nuevo en el desplazamiento del máximo de reflectancia a menores longitudes de onda con el aumento de la cantidad de Ca^{2+} .

Resumen y Conclusiones

Se ha presentado la caracterización de una serie de muestras pertenecientes a la disolución sólida $\text{Ca}_{(3/2)y}\text{Ln}_{2-y}[\text{Y}]_{0.25-(1/2)y}\text{S}_3$ (Ln: Ce, Sm y Gd) consiguiéndose estabilizar la fase γ de los sesquisulfuros a 1173 K, muy por debajo de la temperatura de estabilización descrita en la bibliografía ($T > 1473$ K), a excepción del case en el que Ln: Eu donde se estabiliza una **fase tipo NaCl** con estequiometría $\text{Ca}_x\text{Eu}_{1-x}\text{S}$. Esta estabilización se debe al efecto cristaloquímico inducido, ya que el dopaje con cationes Ca^{2+} , implica el consumo de vacantes catiónicas de tamaño adecuado que sólo están disponibles en la fase γ no estequiométrica ($\text{R}_{3-x}[\text{Y}]_x\text{S}_4$). Se ha demostrado que la incorporación de cantidades muy pequeñas de Ca es suficiente para inducir las transformaciones estructurales desde las fases α y β a la fase γ .

En cuanto a las propiedades de color, a excepción del Ce, la transformación estructural favorecía al incorporar el Ca produce un cambio de color y en particular en el caso del Gd, la incorporación creciente de Ca produce un cambio gradual del color del material. Dado que algunos sesquisulfuros de tierra rara ya se emplean como pigmentos industriales en plásticos y pinturas, el dopaje de estos compuestos con bajas concentraciones de Ca^{2+} se plantea como un método útil para optimizar y abaratar la producción de la fase γ con buena calidad del color a menores temperaturas.

5. Maclado químico a nivel de celda unidad en sulfuros ternarios y cuaternarios

Al igual que a nivel macroscópico una macla supone un plano de reflexión en el cristal, este concepto puede usarse a nivel atómico dentro de la celda unidad (Hyde and Andersson 1989). De esta manera podemos explicar estructuras complejas cuya celda unidad se compone de bloques, regularmente repetidos a partir de una estructura sencilla relacionándolas mediante planos de reflexión. Un ejemplo lo constituyen las estructuras que se pueden entender como de maclado químico a nivel de celda unidad derivadas del NaCl. Si se crea un plano de macla (plano de reflexión) a lo largo del plano (113) de la estructura *tipo NaCl* (proyectada a lo largo de la orientación [1-10] en la fig. 5.1a; observamos que al producirse la reflexión de la estructura en el plano (fig. 5.1b), varios de los cationes que se reflejan quedan próximos al plano y muy próximos entre ellos (fig. 5.1b), de manera que las repulsiones serían demasiado intensas.

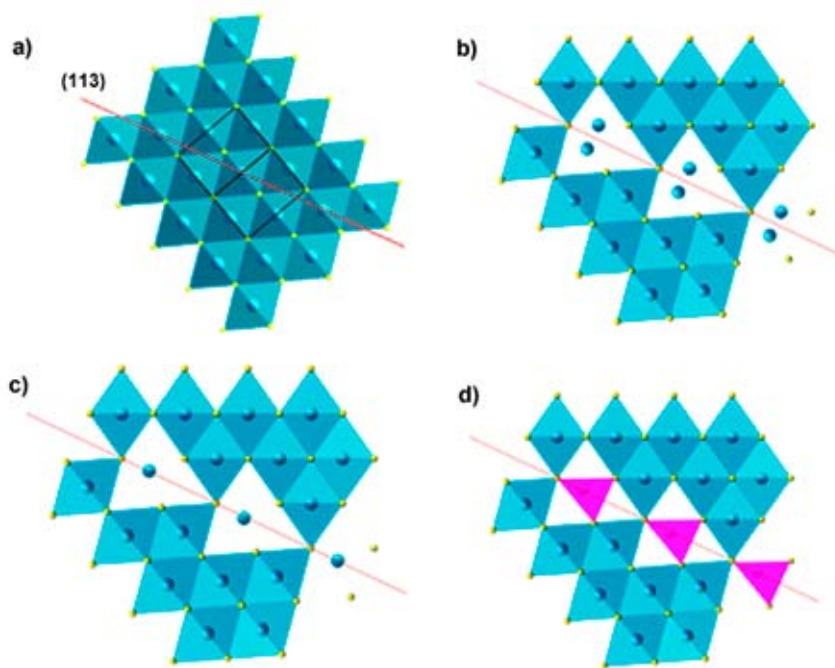


Figura 5.1. Maclado Químico laminar a nivel de celda unidad. a) *Tipo estructural NaCl* proyectado a lo largo de la dirección [1-10] en rojo se señala el plano (113) de la estructura b) Reflexión sobre este plano de la estructura. c) Debido a la proximidad entre cationes es más favorable la formación de huecos en forma de prismas triangulares. d) Reorganización mediante la eliminación de cationes, $M_{1-\delta}X$, y la creación de prismas perpendiculares al plano (Señalados en magenta)

Con el finde evitar dichas repulsiones estas posiciones se ocuparían por un solo catión con un cambio a una coordinación de prisma trigonal (fig. 5.1c y d). Se trata de un maclado químico porque los planos de macla presentan distinta composición. Además la posición de estos planos son los que determinan el tamaño de la celda unidad.

El tamaño de los bloques entre dos planos de macla se utiliza para definir los distintos tipos estructurales, ya que los otros dos parámetros presentan valores similares para todas ellas (~ 0.38 nm y ~ 1.3 nm en el caso de los sulfuros). Así, los bloques pueden tener el mismo tamaño: (3,3), (4,4), (4,4,3)²; dando lugar a estructuras de simetría ortorrómbica; o distinto: (4,3), (4,4,4,3); originando en este caso estructuras de simetría monoclinica (fig. 5.2).

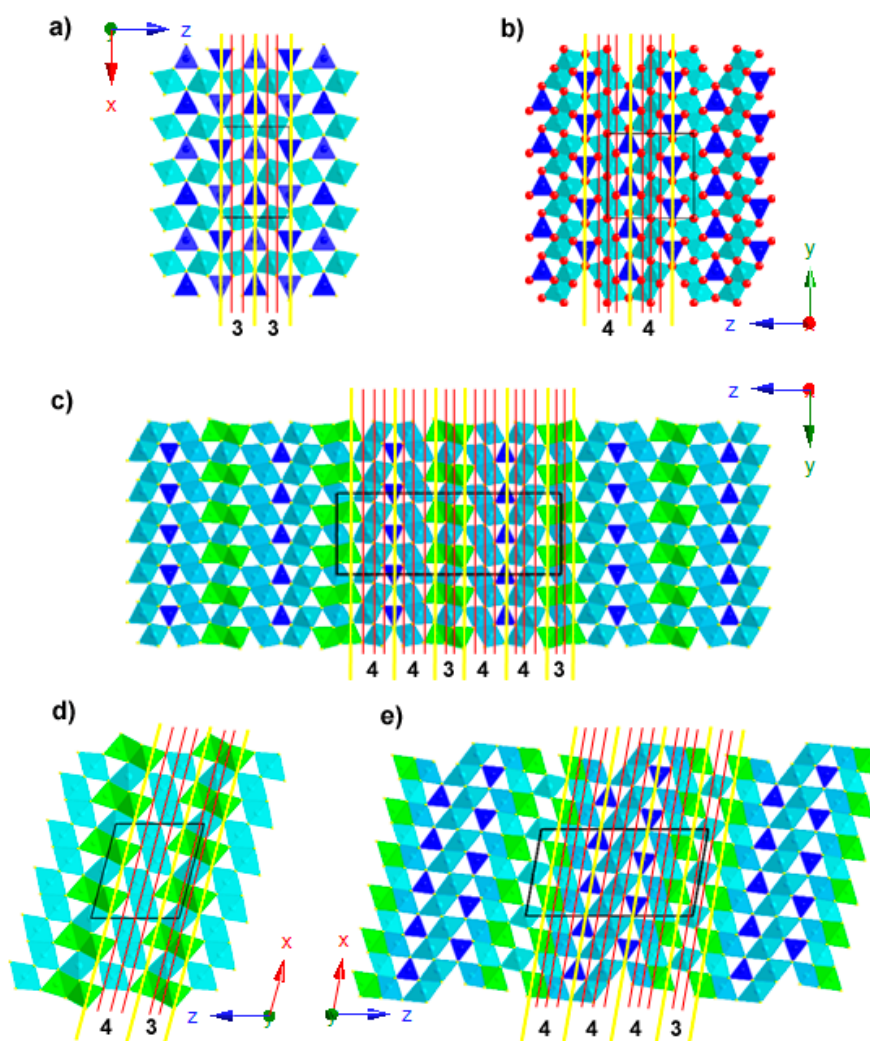


Figura 5.2. a) Estructura del NdYbS_3 : CT (4,4) $c = 0.9438$ nm b) Estructura del CaTi_2O_4 : CT (4,4) $c = 0.9960$ nm c) Estructura del Tm_8S_{11} : CT (4,4,3)² $c = 3.41470$ nm d) Estructura del Tm_5S_7 : CT (4,3) $c = 1.1545$ nm e) Estructura del $\text{Mn}_3\text{Y}_8\text{S}_{15}$: CT (4,4,4,3) $c = 2.417$ nm. En azul claro octaedros $\{\text{LnS}_6\}$, en azul oscuro prismas trigonales $\{\text{LnS}_6\}$, en verde prismas trigonales apicados $\{\text{LnS}_7\}$.

Maclado químico laminar a nivel de celda unidad con desplazamiento (Glide Twinning)

En este caso, para explicar la estructura se aplican dos conceptos u operaciones cristalográficas: el maclado químico laminar a nivel de celda unidad y el plano de deslizamiento. Existen planos de deslizamiento que coinciden con los planos de macla, dando lugar a un desplazamiento de los prismas y una distorsión de los octaedros. Un ejemplo de esta aproximación lo constituye la estructura CaFe_2O_4 . De simetría ortorrómbica (G.E. Pnma ; $a = 0.9922 \text{ nm}$; $b = 0.3071 \text{ nm}$; $c = 1.089$) es muy similar a la estructura CaTi_2O_4 . En este caso está formada por prismas $\{\text{CaO}_6\}$ y octaedros distorsionados $\{\text{FeO}_6\}$. La estructura se correspondería a bloques de maclado (4,4) separados por planos de macla que coinciden con planos de deslizamiento (figura 5.3).

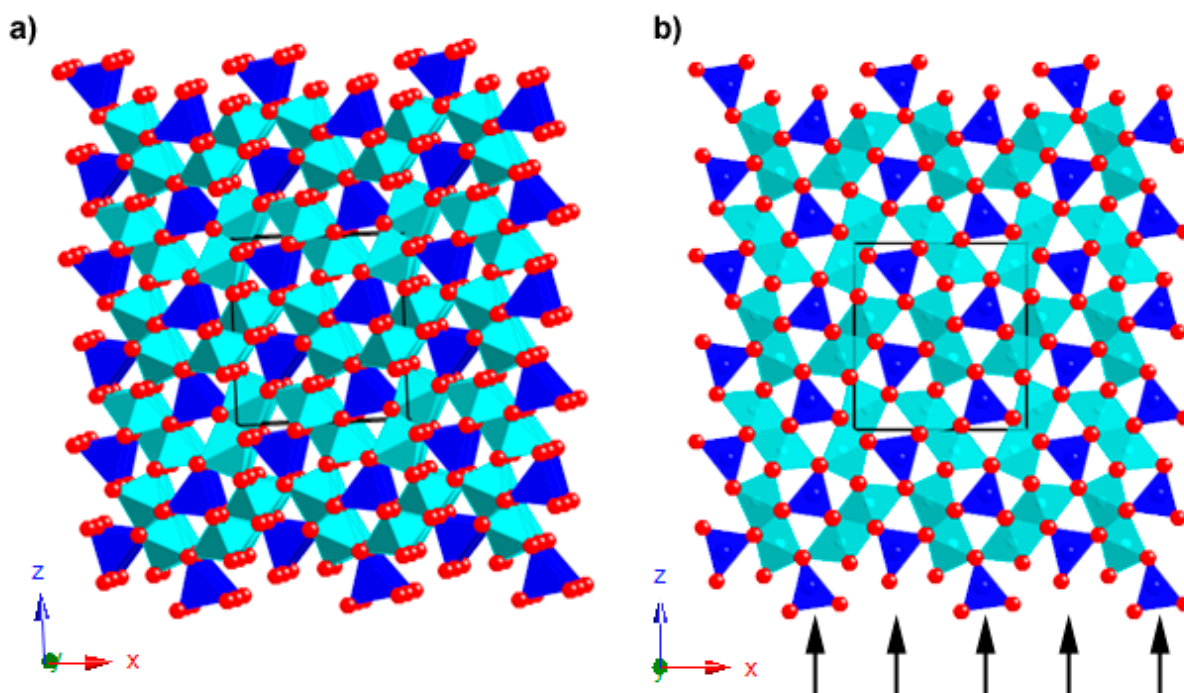


Figura 5.3. Modelo del *tipo estructural* CaFe_2O_4 a) Modelo estructural, en azul oscuro prismas trigonales $\{\text{CaO}_6\}$ y en azul claro octaedros $\{\text{FeO}_6\}$ b) En la figura señalan los planos de deslizamiento mediante flechas

Maclado químico cíclico a nivel de celda unidad.

Cuando los planos de macla se encuentran asociados a ejes de rotación, se habla de maclado químico cíclico a nivel de celda unidad. Esta operación permite la descripción de estructuras complejas derivadas de empaquetamientos hexagonales compactos. De especial interés es la relación que se puede establecer entre el Fe_3C y los sistemas $\text{A}_6\text{B}_2\text{C}_2\text{X}_{14}$, como se describe a continuación.

Partiendo de la estructura del Fe_3C (fig. 5.4a) que ya es una estructura maclada en sí (maclado (3,3) de un empaquetamiento hexagonal compacto) se toma como unidad de repetición el contenido de la celda unidad; los prismas señalados en azul; que se rotan alrededor de un eje ternario situado a lo largo del eje c de la estructura. Si se repite la operación en todo el cristal se llega a la estructura representada en la figura 5.4b; donde cada conjunto de prismas de un color es equivalente a los de los otros colores por rotación de 120° ó 240° . Este tipo estructural representado en la figura 5.4c se corresponde con el **tipo Ru_7B_3** . Al ocupar los huecos octaédricos y tetraédricos de la estructura tipo anti - Ru_7B_3 se obtienen las fases de estequiometría A_3BCX_7 (figura 5.4d) cuyo arquetipo es el $\text{La}_3\text{MnGaS}_7$. El número de fórmulas por celda unidad es $Z=2$, por lo que es habitual encontrar los compuestos formulados como $\text{A}_6\text{B}_2\text{C}_2\text{X}_{14}$.

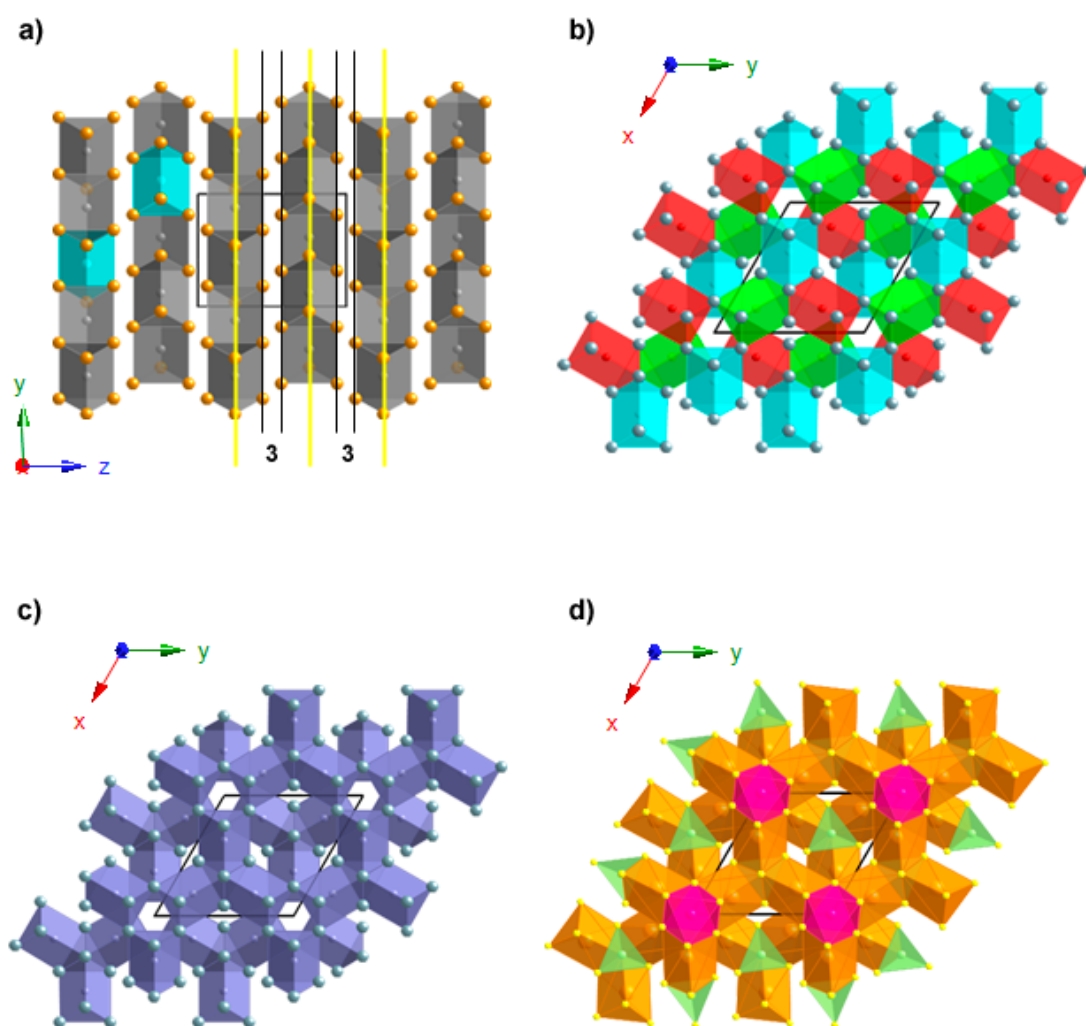
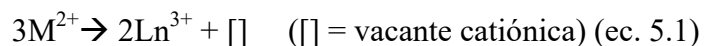


Figura 5.4. Del Fe_3C al A_3BCX_7 . a) Tipo estructural Fe_3C . En amarillo y negro se señalan los planos de macla. En azul el motivo de repetición para la macla cíclica. b) Conjuntos de prismas equivalentes en la estructura maclada de forma cíclica. c) Estructura del **tipo Ru_3B_7** . d) Estructura tipo del anti - Ru_7B_3 con los huecos tetraédricos (verde) y octaédricos (magenta) ocupados correspondiente a la estequiometría A_3BCX_7

5.1. Sistema MgS-Tm₂S₃.

El sistema MgS-Tm₂S₃ se incluye en el tipo de disoluciones sólidas MS-Ln₂S₃ (M=Ca, Mg; Ln= lantánido, Y), la preparación de este tipo de disoluciones sólidas está bien (Flahaut 1979; Burdett and Mitchell 1995). Cuando las concentraciones de lantánido son bajas (~ 10% de Ln₂S₃) presentan compuestos con estructuras *tipo NaCl* (Flahaut et al. 1960; Patrie and Flahaut 1967). Por ello el mecanismo ideal de la disolución sólida propuesto es:



De donde se deduce que la generación de vacantes catiónicas es un factor importante en el comportamiento estructural de dicha disolución. De hecho, al incrementar la concentración del lantánido se han observado diferentes evoluciones estructurales:

En el sistema CaS-Y₂S₃, los experimentos de XRD indican la existencia de una disolución sólida no estequiométrica tipo NaCl para un amplio rango de composición. Para concentraciones superiores de itrio, se ha identificado mediante microscopía electrónica una estructura romboédrica (derivada del *tipo NaCl*) (Withers et al. 1994).

Para el sistema CaS-Yb₂S₃, al aumentar la concentración de lantánido en la disolución sólida se observa una superestructura $2 \times a_{NaCl}$ (El Fadli et al. 1995; Hernandez-Alonso et al. 2001). Cuando se sustituye Ca por Mg, las disoluciones sólidas presentan estructuras *tipo NaCl*, hasta alcanzar la composición MgLn₂S₄, donde se forman compuestos con estructura *tipo espinela* (Patrie et al. 1964). Sin embargo, si se realiza un seguimiento detallado de la evolución del sistema MgS-Yb₂S₃ mediante TEM (Urones-Garrote et al. 2005), se detecta la existencia de intensidad difusa difractada en los SAEDP's de los cristales *tipo NaCl* con baja concentración de iterbio así como la presencia de defectos con estructura *tipo espinela* dentro de la matriz *tipo NaCl*. Ambos factores indican la transición continua de la estructura *tipo NaCl* a la *espinela* al aumentar la concentración de iterbio mediante fenómenos de orden a corto alcance en la subred catiónica (Withers et al. 2007). Para concentraciones de iterbio superiores a la composición de la sulfoespinela MgYb₂S₄, se han observado nuevas fases (Esteban Urones-Garrote et al. 2006), como: MgYb₂S₄, Mg₃Yb₈S₁₅, Mg₂Yb₆S₁₁ y MgYb₄S₇; cuyas estructuras pueden describirse a partir del *tipo NaCl* mediante la operación cristalográfica denominada maclado químico (CT) a nivel de celda unidad (Andersson and Hyde 1974; Hyde et al. 1979). La operación CT da lugar a series homólogas en distintos sistemas como: la Lilianita (Pb₃Bi₂S₆) (Ferraris et al. 2008), Mn-Y-S (Bakker and Hyde 1978), Cr-Er-S (Tomas et al. 1976; Szkoda et al. 2009) o Mn-Er-S (Landa-Canovas and Otero-Diaz 1992, 1993). También se hay ejemplos entre los

sulfuros binarios como el Tm_8S_{11} (Zhang et al. 1990), varios polimorfos del Tm_2S_3 (Borisov et al. 1998) y óxidos (Goutenoire et al. 1995; Berastegui et al. 2004). Recientemente, Borisov *et al.* han vuelto a analizar la compleja cristalografía de los sulfuros de tulio (Borisov et al. 2012)

El objetivo de este estudio ha sido caracterización estructural y microestructural; principalmente mediante técnicas de microscopía electrónica tanto en modo transmisión (TEM) como barrido (STEM), de las distintas fases existentes en el sistema MgS - Tm_2S_3 . Esta disolución sólida puede describirse como $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Tm}_{(2/3)x}[(1/3)x]\text{S}$, de acuerdo al mecanismo propuesto en la ec. 5.1. El rango de composición estudiado se extiende de $x=0$ (MgS) a $x=1$ (Tm_2S_3).

Síntesis

Las muestras se prepararon a partir de los nitratos $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (99.9%, Aldrich) y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (99.9%, Aldrich) mezclados en las proporciones estequiométricas correspondientes. Las mezclas de distinta composición se colocaron en una navicilla de grafito dentro de un horno tubular, donde se trataron en atmósfera de H_2S 10%/Ar (50 cm^3/min) y Ar burbujeado en CS_2 (20 cm^3/min). La reacción se llevó a cabo 1 h a 773 K para descomponer los nitratos, a continuación se aumentó hasta 1273 K y se mantuvo durante 1 h a esa temperatura. Tras el enfriamiento y molienda, se realizó un nuevo tratamiento de 5 h a 1273 K. En todos los casos el enfriamiento se realizó en atmósfera de Ar para evitar la oxidación de la muestra.

Resultados y discusión.

Las observaciones realizadas mediante microscopía electrónica de barrido (fig. 5.5) muestran en todos los casos partículas aglomeradas y con aspecto de proceder de un fundido; de acuerdo con la primera etapa de síntesis en la que la descomposición de los nitratos va acompañada de una fusión de los mismos. Para todas las composiciones, el tamaño de partícula varía entre 1-5 μm .

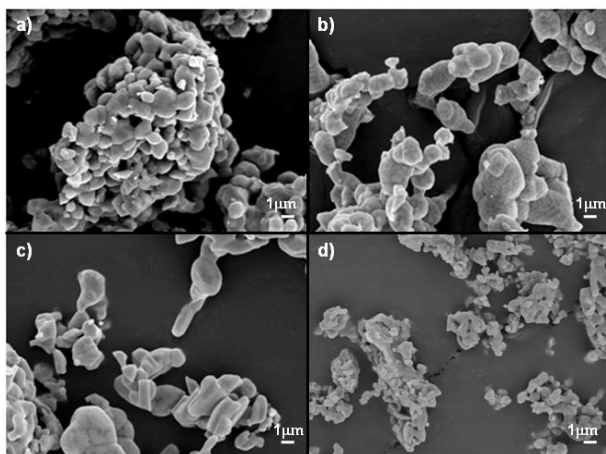


Figura 5.5. Micrografías de SEM de las fases del sistema $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Tm}_{(2/3)x}[(1/3)x]\text{S}$. **a)** $x = 0.1$; **b)** $x = 0.45$ **c)** $x = 0.75$ **d)** $x = 1.00$

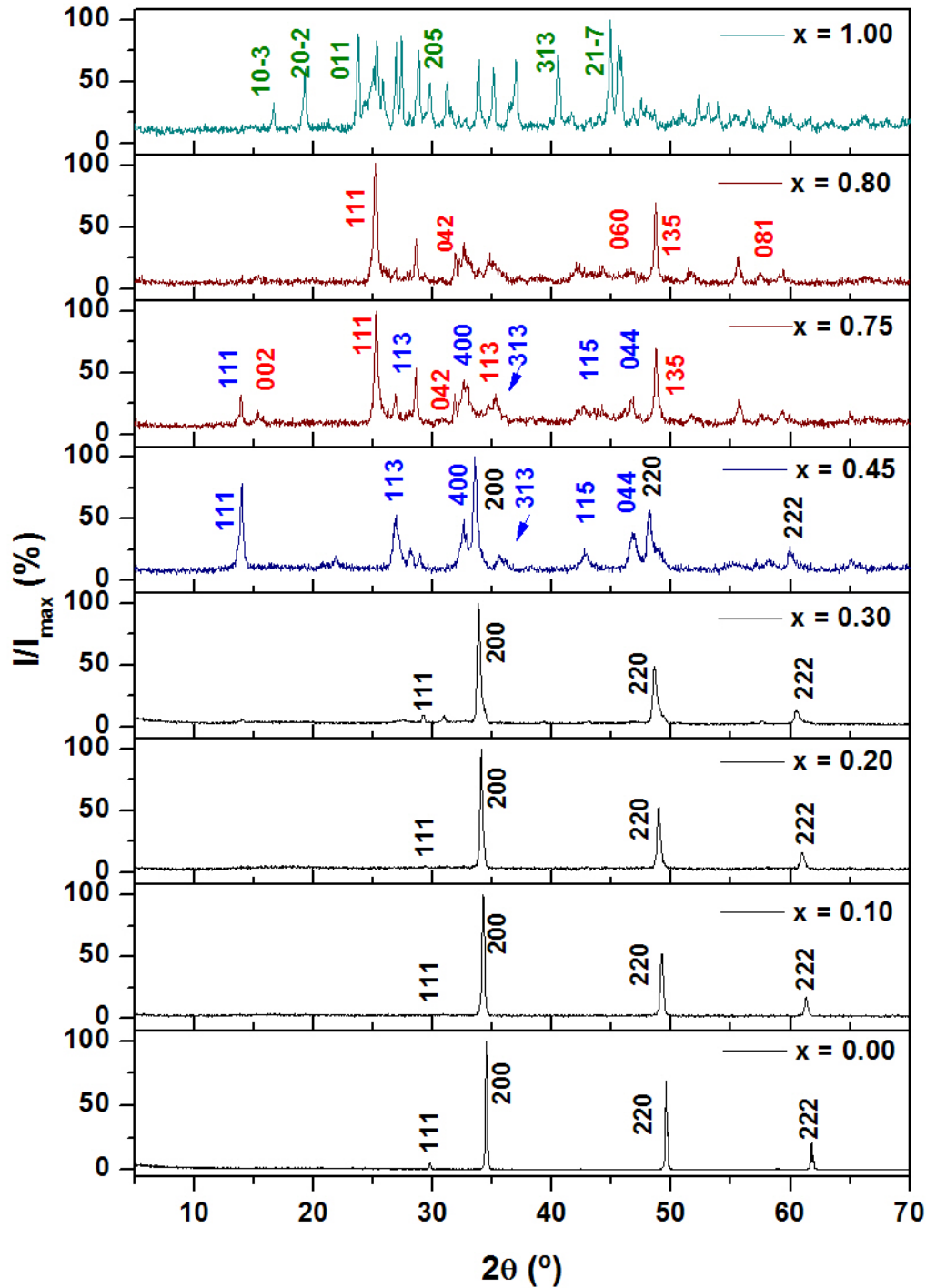


Figura 5.6. XRDP del sistema $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Tm}_{(2/3)x}[(1/3)x]\text{S}$ ($0 \leq x \leq 1$): Difractogramas experimentales de las distintas muestras preparadas en este sistema. Al aumentar el valor de x disminuye el contenido en magnesio

El estudio del sistema mediante XRDP (figura 5.6) y TEM permitió identificar las fases presentes en cada muestra. Así, la fase **tipo NaCl**, se mantiene como fase única hasta $x = 0.2$, para las muestras con $0.2 \leq x \leq 0.45$ ya que se identifican cristales con estructura **tipo espinela** y finalmente para $x = 0.75$ la fase **tipo NaCl** desaparece (Tabla 5.1)

Tabla 5.1. Composición, tipo estructural y parámetros para las fases que presentan tipo estructural NaCl o espinela (* Determinado a partir de las FFT).

Valor de x	Composición XEDS	Tipo estructural	G.E:	a (nm)	V (nm ³)
0.0	MgS	<i>NaCl</i>	Fm-3m (225)	0.51991(3)	0.1401(6)
0.10	Mg _{0.90} Tm _{0.10} [] _{0.00} S	<i>NaCl</i>	Fm-3m (225)	0.5238(9)	0.144(1)
0.20	Mg _{0.80} Tm _{0.17} [] _{0.03} S	<i>NaCl</i>	Fm-3m (225)	0.5262(2)	0.1457(2)
0.20	-----	<i>Espinela</i>	Fd-3m (227)	1.13*	1.443*
0.30'	Mg _{0.70} Tm _{0.20} [] _{0.10} S	<i>NaCl</i>	Fm-3m (225)	0.5346(7)	0.1528(6)
0.30'	-----	<i>Espinela</i>	Fd-3m (227)	1.098(1)	1.323(3)
0.45	Mg _{0.55} Tm _{0.50} [] _{0.15} S	<i>NaCl</i>	Fm-3m (225)	0.53467(1)	0.15285(1)
0.45	Mg _{0.80} Tm _{2.04} S ₄	<i>Espinela</i>	Fd-3m (227)	1.0980(9)	1.324(5)
0.75	Mg _{0.72} Tm _{1.92} S ₄	<i>Espinela</i>	Fd-3m (227)	1.097(1)	1.320(5)

(González-Rincón 2008)'

Los parámetros cristalinos refinados mediante datos de XRPD de las fases *tipo NaCl* aumentan con el contenido de Tm³⁺, siguiendo la regla de Vegard (variación lineal de los parámetros con la composición de la solución sólida), ya que el radio iónico del Tm³⁺ en coordinación octaédrica ($x = 0.102$ nm) es mayor que el del Mg²⁺ (0.0710 nm) (El Fadli et al. 1995). Sin embargo, en el caso de la fase con estructura tipo espinela. La composición medida con EDS es siempre muy similar a la estequiometría MgTm₂S₄, por lo cual no se aprecian cambios en el parámetro de red.

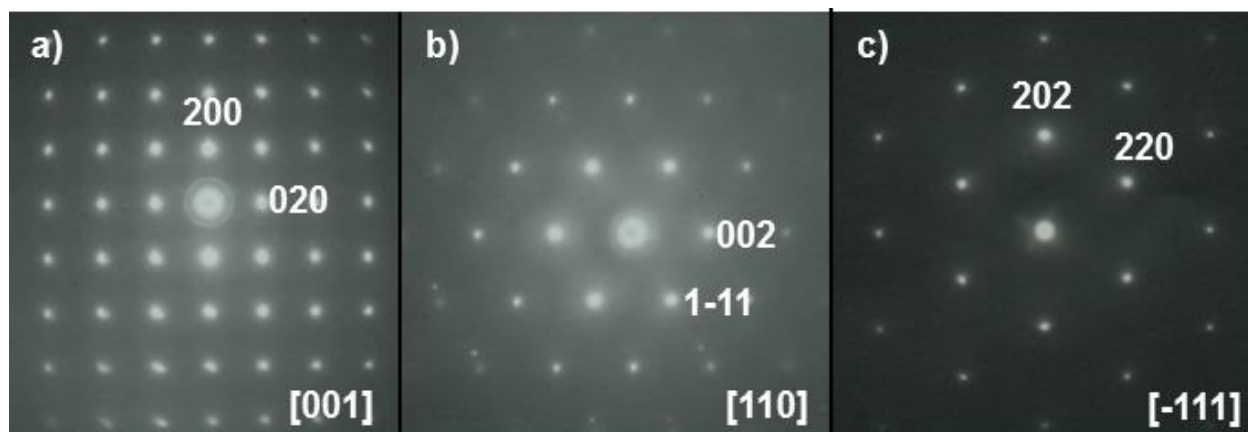


Figura 5.7. SAED en las direcciones principales de la muestra $x=0.1$ que presenta la estructura tipo NaCl

Mediante el estudio TEM de las distintas fases se obtiene una información más detallada de su microestructura. Así, en los diagramas SAED de las muestras $x=0.1$ (fig. 5.7) se observan máximos de Bragg intensos y bien definidos correspondiente al NaCl, aunque se intuye débilmente entre dichos máximos intensidad difractada difusa cuyo origen se puede atribuir a un fenómeno a corto alcance (SRO) en la subred catiónica, ya observado en sistemas similares como el MgS-Yb₂S₃ (Urones-Garrote et al. 2005)

En la muestra $x = 0.2$, se han detectado a través del estudio mediante SAED, diagramas correspondientes a la fase *tipo NaCl* (fig.5.8a), con características similares a los observados en la muestra $x = 0.1$, así como otros que se pueden indexar como tipo espinela (fig. 5.8b)

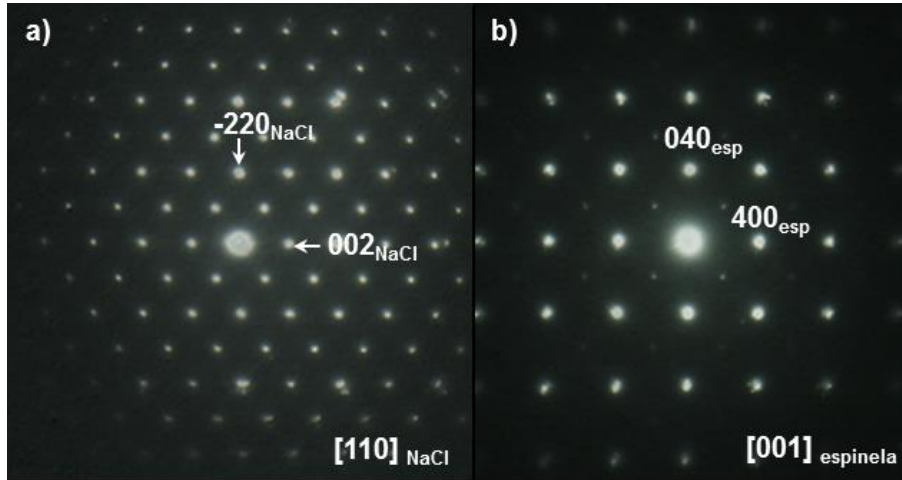


Figura 5.8. Diagramas SAED de cristales de la muestra con $x=0.2$. **a)** eje de zona $[110]$ de un cristal con estructura tipo NaCl. **b)** Eje de zona $[001]$ de un cristal con estructura tipo espinela

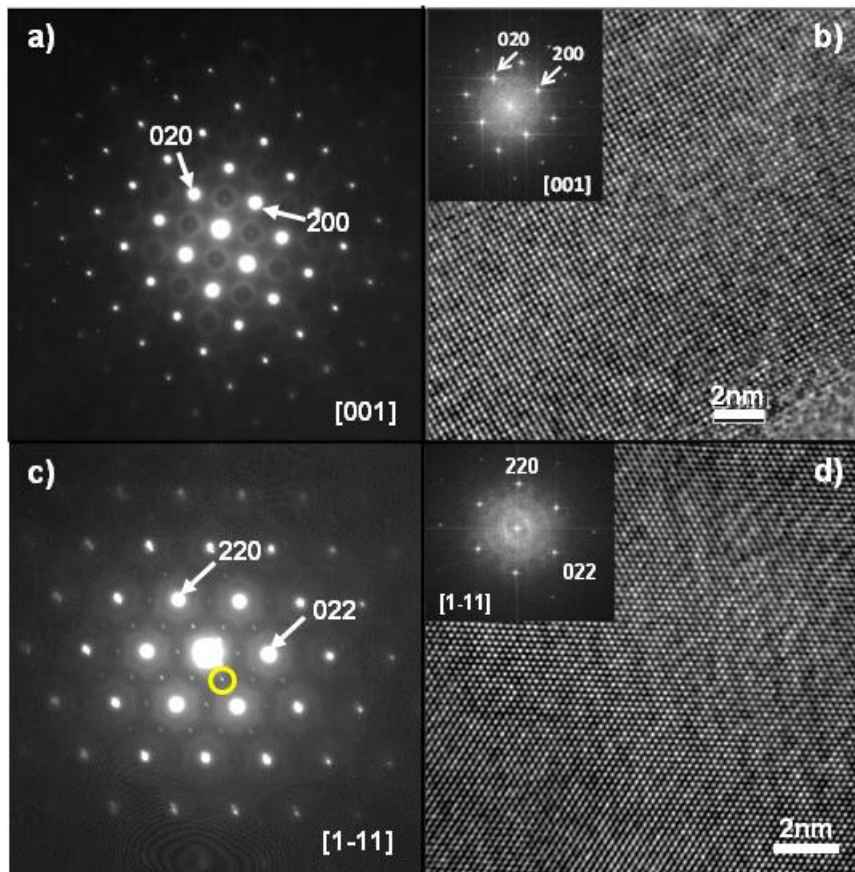


Figura 5.9. Diagramas SAED de una muestra para $x = 0.3$ en las orientaciones. **a)** $[001]$ y **c)** $[1-11]$. Se observa claramente la presencia de intensidad difractada difusa entre los máximos entre los máximos más intensos, así como reflexiones débiles que se pueden asignar a la fase tipo espinela. Imagen HRTEM a lo largo de los ejes de zona. **b)** $[001]$ y de **d)** $[1-11]$. En ambas imágenes el contraste moteado se asocia al orden a corto alcance de las vacantes catiónicas. (González-Rincón 2008)

En el caso de las muestras con $x = 0.30$, la intensidad difractada difusa en los difractogramas SAED a lo largo de las orientaciones $[001]$ y $[1-11]$ (figura 5.9 a y c) de la fase *tipo NaCl* es mucho más intensa y su efecto se refleja como contraste moteado en las correspondientes imágenes HRTEM (fig. 5.9 b y d)

Hay que señalar que en dichos diagramas SAED, se detectan máximos extras de intensidad débil que se pueden atribuir a reflexiones de la estructura *tipo espinela*, por lo que la incorporación de Tm^{3+} en la matriz *tipo NaCl* del MgS induce, a través de la generación de vacantes catiónicas, una transición continua hasta el tipo estructural espinela. Esta situación se puede justificar atendiendo a que ambos tipos estructurales comparten el mismo armazón catiónico, que es la estructura atacamita (Parise and Hyde 1986), el cual se mantiene a lo largo de esta transición estructural (Kesler and Filimonov 1994). Por lo tanto, la estructura de la atacamita puede describirse como la espinela con los huecos tetraédricos vacíos o como la estructura *tipo NaCl* con la mitad de los huecos octaédricos vacíos. Esta similitud es la que explica la flexibilidad estructural de esta disolución sólida.

Esta hipótesis se sostiene al observar mediante TEM, cristales con intercrecimientos de los dos tipos estructurales. Así en la fig. 5.10a se muestra una imagen de baja magnificación de un cristal en el que se observan bandas de contraste claro y otras oscuro. La estructura tipo espinela se localiza en las zonas oscuras ya que esta fase presenta en promedio un mayor número atómico, mientras que en las bandas claras se localiza la fase NaCl. El diagrama SAED de la fig. 5.10b a lo largo de la orientación $[-110]$ común de ambas fases, consiste en una superposición de diagramas de cada una de las fases, indicando su intercrecimiento como se observa claramente en la HRTEM (fig. 5.10c) correspondiente a ese diagrama. Al comparar estos resultados con el sistema análogo MgS-Yb₂S₃, encontramos que en este último la fase espinela comienza a aparecer en la matriz tipo NaCl a mayores contenidos de Yb ($x \sim 0.20$) en forma de defectos de línea (Urones-Garrote et al. 2005), y únicamente se observa el intercrecimiento de cristales de las dos fases a contenidos relativamente alto de Yb ($x \geq 0.35$). Otra diferencia significativa del sistema MgS-Tm₂S₃ y el MgS-Yb₂S₃ es la ausencia de fases tipo espinela con exceso catiónico en el primero.

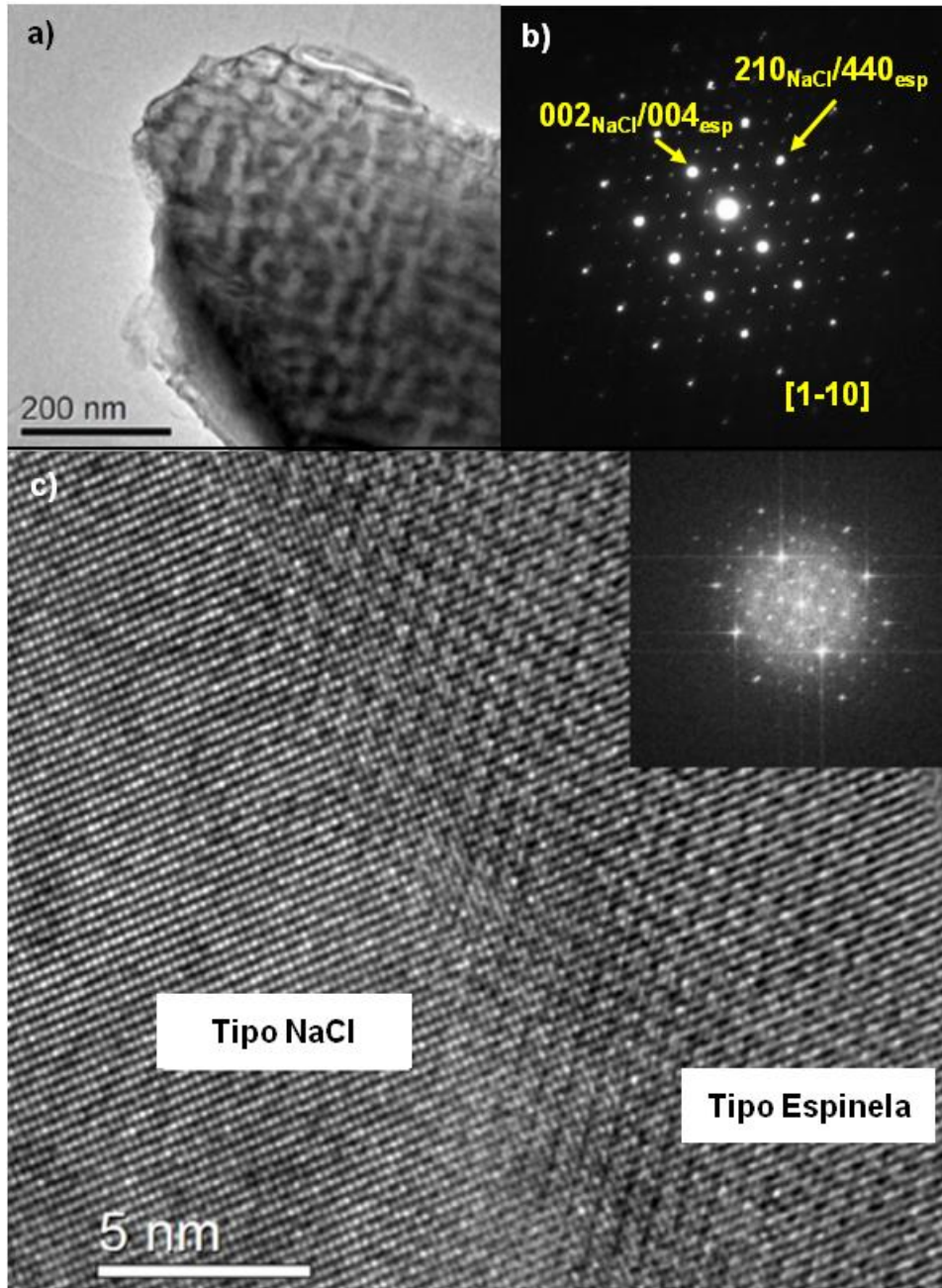


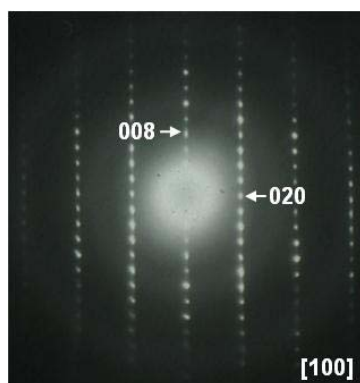
Figura 5.10.a) Imagen TEM de baja magnificación de un cristal de la muestra $x = 0.30$ que presenta intercrecimientos entre las fases espinela y NaCl. **b)** SAED a lo largo del eje $[-110]$ común de ambas fases. **c)** Micrografía de alta resolución en la que se aprecia el intercrecimiento de ambos tipos estructurales. (González-Rincón 2008)

Al incrementar el contenido de Tm, en la muestra de composición nominal $x=0$, ($\text{Mg}_{0.25}\text{Tm}_{0.5}[\text{S}]_{0.25}\text{S} \leftrightarrow \text{MgTm}_2\text{S}_4$) se han identificado dos tipos estructurales. Como ya se ha indicado en la tabla 5.1, una de ellas presenta la estructura *tipo espinela*. El análisis de varios cristales de esta fase mediante EDS, proporciona una composición promedio $\text{Mg}_{0.72(1)}\text{Tm}_{1.92(1)}\text{S}_4$.

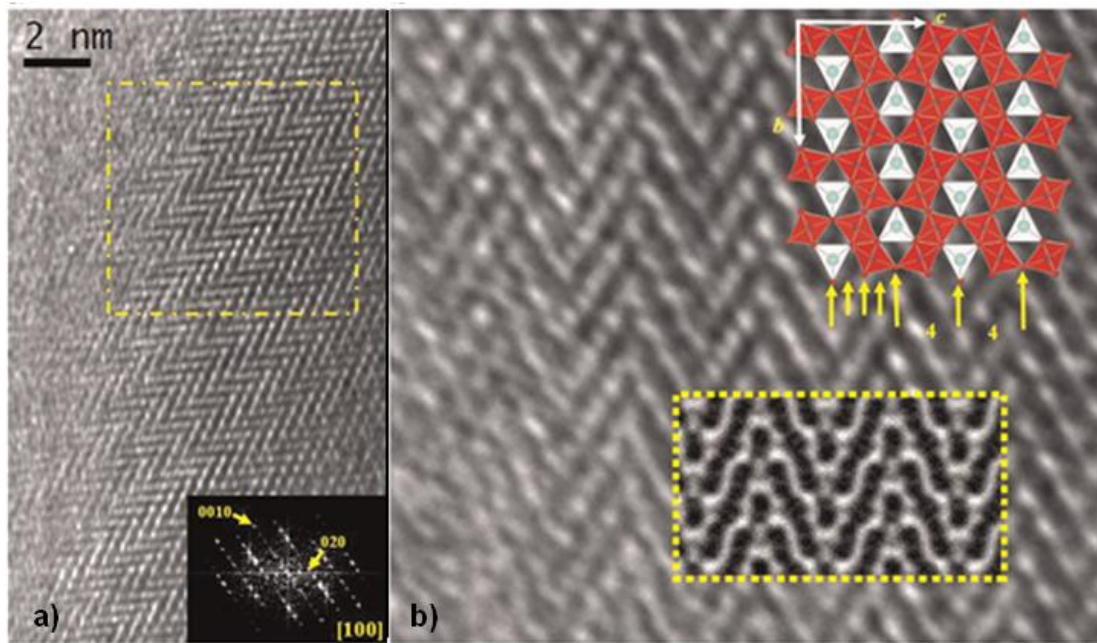
Tabla 5.2. Parámetros de celda refinados para las fases CT.

Valor de x	Fase CT	G.E.	a (nm)	b (nm)	c (nm)	β (°)	V (nm ³)
0.75	MgTm ₂ S ₄	Cmcm (63)	0.3710(2)	1.2529(9)	1.265(2)		0.588(2)
0.86	MgTm ₄ S ₇	C2/m (12)	1.26(2)	0.373(8)	1.14(1)	105(2)	0.46(1)

Un estudio minucioso mediante TEM ha permitido identificar en esta muestra, cristales con estructura del tipo CT, en este caso de **tipo CaTi_2O_4** (Hyde and Andersson 1989). El diagrama SAED en el eje de zona principal, a lo largo de la orientación [001], mostrado en la figura 5.11, se puede ajustar a la fase con simetría ortorrómbica (G.E.: Cmcm N° 63) y una secuencia de maclado (4,4) siguiendo la terminología introducida anteriormente. La composición EDS promedio para esta fase CT es Mg_{1.14(3)}Tm_{1.91(2)}S₄ indicando que ligeras variaciones en el ratio Mg/Tm pueden ser acomodadas también por la mezcla de Tm³⁺ y Mg²⁺ en la posición octaédrica, mediante la formación de diferentes fases de maclado o coexistiendo ambas situaciones. Una vez identificada la celda unidad y simetría en los diagramas SAED, los parámetros reticulares de esta fase fueron refinados con los datos de XRPD (tabla 5.2)

**Figura 5.11.** Diagrama SAED en el eje de zona [100] correspondiente a un cristal ordenado en la fase CT-MgTm₂S₄

En la figura 5.12a, se muestra una imagen HRTEM de un cristal bien ordenado de la fase CT-MgTm₂S₄ en la orientación [100]. El modelo estructural idealizado se ha insertado en la ampliación de esa imagen (figura 5.12b), donde los octaedros {(Mg,Tm)S₆} están representados en rojo y los prismas trigonales biapicados {(Tm)S₆₊₂} en blanco. Dicha imagen coincide con una de las imágenes simuladas (desenfoco $\Delta f = -30$ nm; espesor $t = 5$ nm) a partir de las posiciones atómicas del **tipo estructural CaTi_2O_4** y los parámetros cristalinos experimentales medidos refinados a partir de los datos XRD (fig.5.12c). Esto confirma que la fase ortorrómbica encontrada CT – MgTm₂S₄, es isoestructural con el CaTi₂O₄.



t (nm)	Δf (nm)				
	-60	-50	-40	-30	-20
3					
5					
7					
9					

Figura 5.12. a) HRTEM de un cristal de la fase tipo CT- MgTm_2S_4 de la muestra con $x = 0.75$ a lo largo de la dirección $[100]$ junto con su transformada de Fourier. b) Magnificación de la zona encuadrada en a). El modelo idealizado de la fase CT se ha insertado en la imagen indicando la secuencia de los bloques de macla ($4 \cdot d\{113\}_{\text{NaCl}} + 4 \cdot d\{113\}_{\text{NaCl}}$) a lo largo del eje c . La imagen calculada (desenfoque $\Delta f = -30$ nm y grosor $t = 5$ nm) seleccionada en la tabla muestra un excelente acuerdo con la experimental. La tabla recoge el conjunto de imágenes calculadas para distintos valores de grosor y desenfoque)

En esta muestra, se han encontrado asimismo cristales en los que aparecen áreas de intercrecimientos de las fases espinela y CT-MgTm₂S₄. Un ejemplo se muestra en la imagen HRTEM de la figura 5.13 correspondiente a la orientación [001] de la fase CT-MgTm₂S₄ intercrecida con una pequeña área de fase tipo espinela orientada a lo largo de la dirección [110], produciéndose dicho intercrecimiento a través de los planos (002) de la fase CT y los (1-1-1) de la espinela.

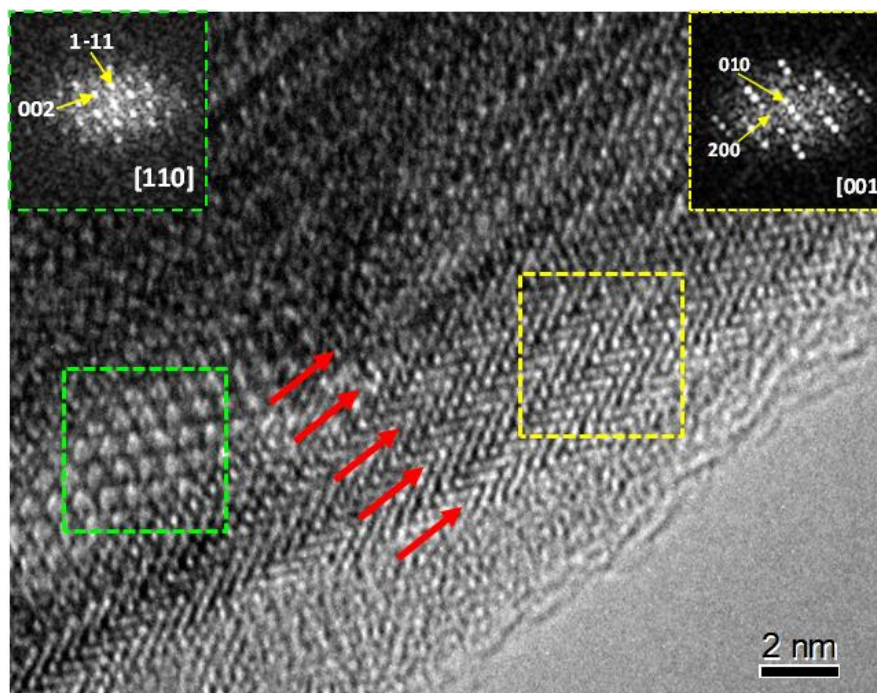


Figura 5.13. Micrografía HRTEM correspondiente al intercrecimiento entre la fase espinela y la CT-MgTm₂S₄. Las flechas rojas indican los planos de macla de la estructura tipo CT.

La observación de fases CT previamente descritas da lugar a la posibilidad de preparar fases relacionadas con diferentes estequiometrías como se ha indicado al inicio de este capítulo. Se ha intentado preparar la fase de composición nominal MgTm₄S₇ < Mg_{0.14}Tm_{0.57}[]_{0.29}S, es decir la fase con x=0.86.

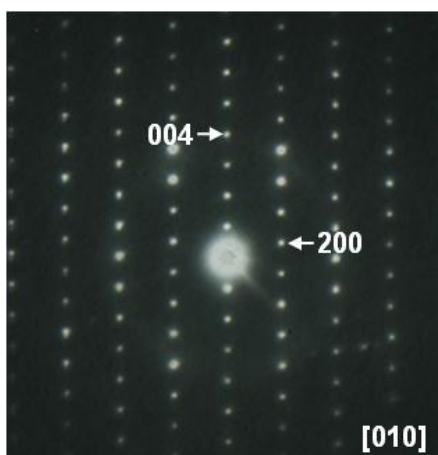
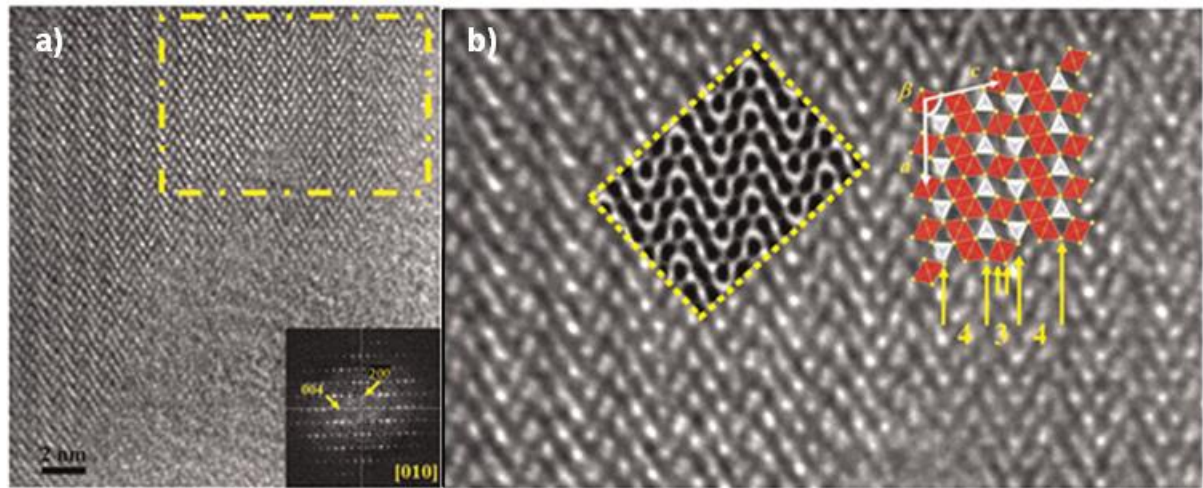


Figura 5.14. Diagrama SAED en el eje de zona [010] correspondiente a un cristal ordenado de la fase CT-MgTm₄S₇

III: Resultados y discusión

El estudio del espacio recíproco mediante SAED de dicha fase (fig. 5.14), permite identificar cristales de la fase CT-MgTm₄S₇ con estructura *tipo* Y₃S₇ (Hyde and Andersson 1989), que se describe como una fase de maclado químico con la secuencia (4,3). A partir de los parámetros aproximados, determinados mediante los diagramas SAED, se han utilizado los datos de difracción de rayos X de polvo para refinar los parámetros reticulares de la fase CT-MgTm₄S₇, de simetría monoclinica y grupo espacial C2/m (Tabla 5.2)



t (nm)	Δf (nm)				
	-60	-50	-40	-30	-20
3					
5					
7					
9					

Figura 5.15. a) Imagen HRTEM de un cristal de la fase MgTm₄S₇ en la dirección [010]. b) Magnificación de la zona enmarcada en amarillo en a). El modelo ideal de la estructura de maclado se ha insertado en dicha figura indicando la secuencia de planos (4,3) a lo largo del eje c. Nótese el buen acuerdo entre la imagen experimental y simulada para valores de desenfoque $\Delta f = -40$ nm y grosor $t = 7$ nm procedente de la tabla de simulaciones

La secuencia de maclado (4,3) se observa claramente en la imagen HRTEM a lo largo de la orientación [010] que se muestra en la figura 5.15a, correspondiente a un cristal bien ordenado. De nuevo en la zona ampliada (fig. 5.15b) se ha insertado una representación del modelo

estructural en esa proyección y se encuentra un ajuste excelente con la imagen simulada encuadrada en amarillo en la tabla de imágenes simuladas de la figura 5.15. Además los EDS en este tipo de cristales confirman una composición próxima a la nominal.

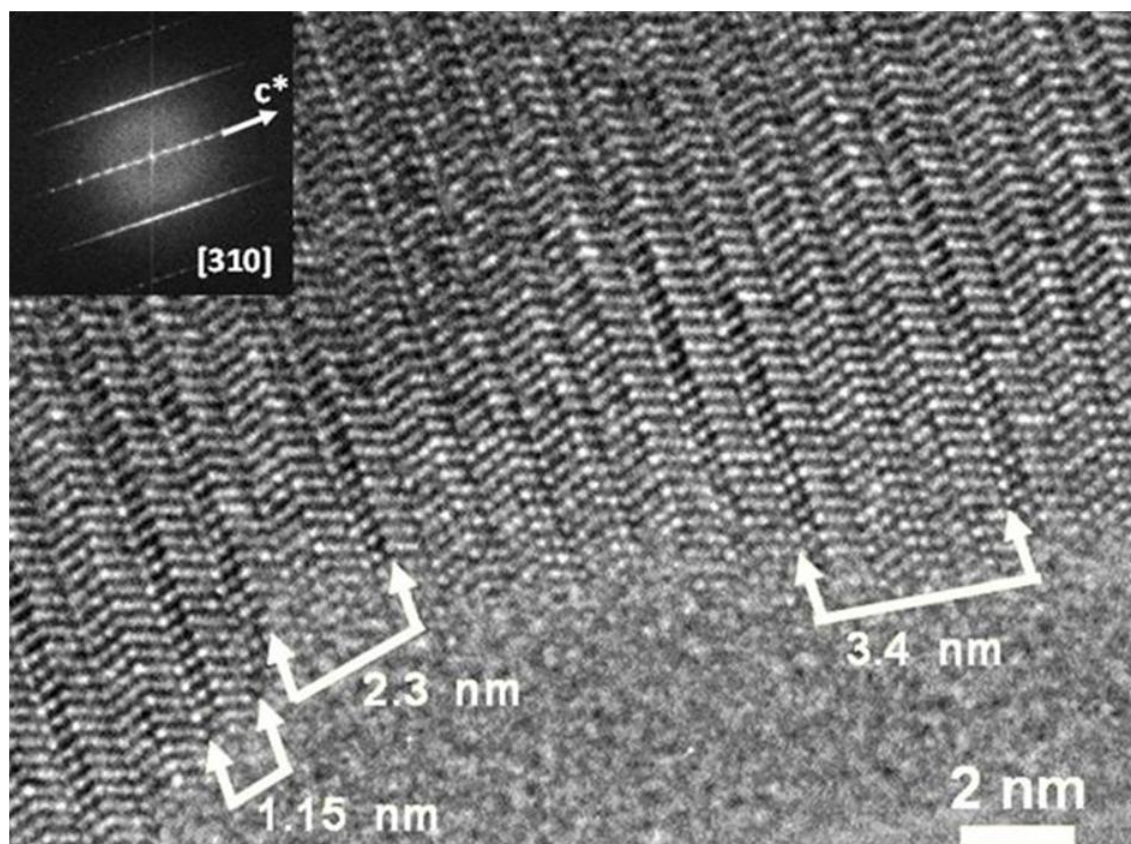


Figura 5.16. Imagen HRTEM de un cristal de la muestra CT-MgTm₂S₄, en la que se observan defectos a lo largo de la dirección c. La FFT insertada muestra casi un continuo en la dirección c* debido a esos defectos

Dada la similitud estructural (formación de series homólogas) de estas fases de maclado químico, donde dos de los parámetros reticulares se mantienen constantes y la diferencia en el parámetro que varía se debe al tipo de secuencia entre los planos de macla, por ejemplo (4,4) para MgTm₂S₄ o (4,3) en MgTm₄S₇, no sorprende encontrar cristales con defectos extensos como el mostrado en la figura 5.16. Esta imagen HRTEM, corresponde a un cristal donde la fase mayoritaria es la CT-MgTm₂S₄, a lo largo de la orientación [310]. Los defectos extensos observados tanto en la imagen como en la transformada de Fourier pueden considerarse como intercrecimiento de distintas fases CT a lo largo del eje c. La anchura del eje c, medida directamente en la imagen para distintos bloques permite identificar el parámetro c de distintas fases CT intercrecidas tales como: Mg₃Tm₈S₁₅ (secuencia de maclado (4,4,4,3) y c~2,3 nm) y Mg₂Tm₆S₁₁ (secuencia de maclado (4,4,3,4,4,3) y c~3.4 nm), situación previamente observada en los sistemas MgS – Yb₂S₃ y MnS – Er₂S₃ (Landa-Canovas and Otero-Diaz 1992; Esteban Urones-Garrote et al. 2006). Sin embargo, dada la complejidad del contraste de las imágenes de HRTEM y la influencia que sobre

ellas tiene el grosor del cristal y el foco al que se recogen (Williams and Carter 2009a), se plantean dudas sobre si la identificación de esos defectos es correcta. Por lo tanto, con el fin de obtener más información acerca de la naturaleza de dichos defectos se han recogido imágenes de microscopía electrónica en modo HAADF-STEM. Estas imágenes se obtienen detectando únicamente los electrones dispersados a altos ángulos permitiendo una interpretación cualitativa de las mismas más sencilla, ya que el contraste observado es sensible al número atómico de los átomos localizados en las columnas atómicas (Williams and Carter 2009a).

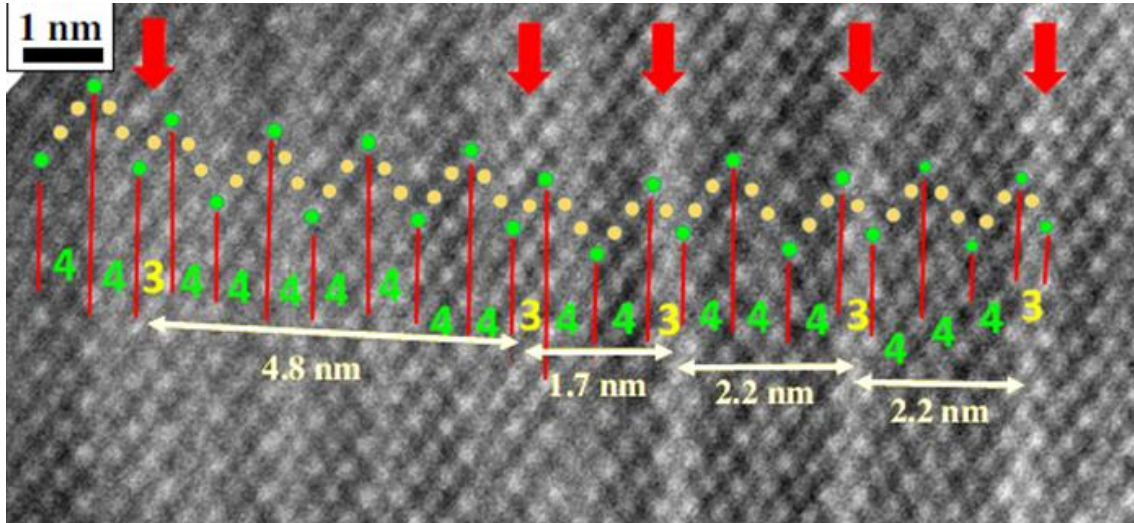


Figura 5.17. Imagen STEM- HAADF de un cristal de la muestra CT-MgTm₂S₄ en la orientación [100] donde se observan trozos de los defectos de secuencias (3) a lo largo del eje c (marcado con flechas rojas en la imagen). Los puntos verdes representan los prismas trigonales ocupados exclusivamente por átomos de Tm y los amarillos octaedros ocupados por Mg/Tm. Se observa que una mayor intensidad de las columnas atómicas de los octaedros adyacentes a dos columnas de prismas trigonales en las secuencias (3) sugiriendo un enriquecimiento de dichas columnas en átomos de Tm.

La imagen STEM-HAADF de la figura 5.17 corresponde a un cristal de la muestra CT-MgTm₂S₄ con defectos. El contraste de la imagen es dominado por las posiciones del átomo de Tm, ya que es el de mayor número atómico. Los puntos más brillantes corresponden a columnas de átomos en los prismas trigonales, ocupados exclusivamente por átomos de Tm, mientras que la intensidad de las columnas de átomos en los octaedros es menor ya que contienen átomos de Tm y Mg desordenados. Las regiones entre los defectos presentan la estructura CT - MgTm₂S₄, con dos octaedros entre cada prisma trigonal alrededor del plano de macla. Los defectos presentan la secuencia de eslabones maclados (3) marcada con flechas rojas en la imagen de la figura 5.17 correspondiente a un octaedro situado entre dos prismas trigonales. En ocasiones se observa una mayor intensidad de las columnas de octaedros que indica un enriquecimiento de estas columnas con átomos de tulio.

En resumen, la imagen de contraste Z indica que el desorden del cristal está originado por la formación de defectos en forma de secuencias de macla (3) ricas en Tm, distribuidas de forma aleatoria dentro de la secuencia (4,4) de la matriz CT - MgTm_2S_4 . Por otro lado, la posición de esos defectos permitiría definir nuevos miembros de las fases CT, es decir, las distancias mediadas entre dos bloques consecutivos de la secuencia (3) a lo largo de la dirección [001] (marcadas con flechas amarillas en la figura 5.17), permite identificar dos celdas unidad de la fase CT- $\text{Mg}_3\text{Tm}_8\text{S}_{15}$ ($c = 2.2$ nm) junto con una nueva fase CT de secuencia (4,4,4,4,4,4,3) y $c = 4.8$ nm, que correspondería a la composición CT - $\text{Mg}_5\text{Tm}_{12}\text{S}_{23}$ ($\text{MgTm}_4\text{S}_7 + 4x\text{MgTm}_2\text{S}_4$).

Resumen y Conclusiones

En este apartado se ha presentado la evolución estructural de la solución sólida $\text{MgS-Tm}_2\text{S}_3$. Para bajos contenidos de Tm, las vacantes catiónicas generadas se acomodan en la matriz *tipo NaCl* del MgS, generando *clusters* hexagonales bidimensionales en forma de hexágonos de cationes con las vacantes en el centro. Este orden a corto alcance se ve reflejado en los diagramas SAED a través de la intensidad difractada alrededor de los máximos de Bragg. Al aumentar el contenido en Tm y por lo tanto el de vacantes, los *clusters* condensan en la estructura *tipo espinela*, ya que presenta el mismo esqueleto estructural básico que el *tipo NaCl* (la estructura tipo atacamita). La hipótesis de esta transición estructural se confirma al detectar cristales donde ambos tipos estructurales, NaCl y espinela, intercrecen de forma coherente. Para valores $x \geq 0.75$, equivalente a la composición nominal MgTm_2S_4 , se detectan fases de maclado químico (CT), que se pueden entender como derivadas del *tipo estructural NaCl*. Como estas fases forman una serie homóloga donde los parámetros a y b son comunes, pequeñas variaciones de concentración pueden originar defectos extensos a lo largo del eje de apilamiento de las distintas secuencias. Estos defectos se han estudiado mediante imágenes en el modo STEM-HAADF, que muestran la presencia de defectos de bloques de secuencia (3) ricos en tulio. La posición de estos bloques en la matriz de la fase CT puede considerarse aleatoria, pero sugiere la posible existencia de fases de tipo CT estables en el sistema $\text{MgS-Tm}_2\text{S}_3$ con diferente secuencia de bloques de maclado, distinta composición y valor del parámetro c respecto a las fases ordenadas encontradas al estudiar el sistema (CT- MgTm_2S_4 y CT- MgTm_4S_7).

5.2. Sistemas EuS-Ln₂S₃ (Ln= Tm, Yb, Lu)

Los compuestos descritos en el sistema EuS-Ln₂S₃ (Ln= lantánido) presentan la estequiometría EuLn₂S₄ y suelen adoptar dos tipos estructurales: **Th₃P₄** en el caso de los lantánidos ligeros y **CaFe₂O₄** en el caso de los más pesados (Tien et al. 1966; Eliseev and Kuz'michyeva 1990; Andreev and Ruseikina 2013). Para los lantánidos pesados es posible obtener el *tipo estructural* **Th₃P₄** mediante el uso de la alta presión (Ishida et al. 1979). Estos sistemas, y los seleniuros análogos han sido estudiado con anterioridad; siendo de interés por presentar transiciones antiferromagnéticas, metamagnéticas o ferromagnéticas en función del lantánido incorporado en la estructura (Jin et al. 2008). En dichos estudios, la determinación estructural de los materiales se ha realizado exclusivamente mediante difracción de rayos X de polvo.

En la tabla 5.4 se describen los tipos estructurales y parámetros reticulares reportados para los compuestos EuLn₂S₄, sin embargo llama la atención que, a pesar de estar mencionado en el artículo de Tien y colaboradores (Tien et al. 1966), no se han encontrado en la bibliografía los datos cristalográficos para el compuesto EuTm₂S₄.

Por ello, el objetivo ha sido la síntesis y caracterización micro-nanoestructural del EuTm₂S₄ fundamentalmente mediante microscopía electrónica de transmisión y técnicas analíticas asociadas. Asimismo, se ha comparado el comportamiento estructural con las fases análogas de iterbio y lutecio.

Síntesis

Para la síntesis se utilizaron como precursores las cantidades estequiométricas de nitrato de europio (Eu(NO₃)₃·5H₂O, 99.9, Sigma Aldrich), nitrato de tulio (Tm(NO₃)₃·5H₂O, 99.9, Sigma Aldrich); nitrato de iterbio (Yb(NO₃)₃·5H₂O, 99.9 ; Aldrich) y nitrato de lutecio (Lu(NO₃)₃·xH₂O 99.999% Aldrich). Las mezclas de nitratos se homogeneizaron en un mortero de ágata y se colocaron en una navecilla de grafito. Dicha navecilla se introdujo en un horno tubular con tubo de cuarzo. Se realizó un primer tratamiento a 723 K, en el caso del tulio, o a 773 K en el caso del iterbio y el lutecio, durante 2 h con el fin de descomponer los nitratos, seguido de un aumento de la temperatura hasta 1273 K durante 1 h. A continuación, se volvió a homogeneizar la muestra y se procedió a un segundo tratamiento térmico a 1273K durante 5 h. Dichos tratamientos se realizaron en presencia de una corriente de H₂S(10%)/Ar (50 cm³/min) y de Ar burbujeado en CS₂ (20 cm³/min). En cada caso, las muestras se dejaron enfriar en atmósfera de Ar para evitar su posible oxidación.

Tabla 5.3. Parámetros estructurales bibliográficos de los compuestos EuLn_2S_4 (Ishida et al. 1979; Eliseev and Kuz'michyeva 1990).

Compuesto	<i>Th₃P4</i>	<i>CaFe₂O₄</i>		
	a (nm)	a (nm)	b (nm)	c (nm)
EuLa ₂ S ₄	0.8745	----	----	----
	(Disolución sólida)			
EuCe ₂ S ₄	0.8685	----	----	----
EuPr ₂ S ₄	0.8658	----	----	----
EuNd ₂ S ₄	0.8603	----	----	----
EuSm ₂ S ₄	0.8558	----	----	----
EuGd ₂ S ₄	0.8507	----	----	----
EuTb ₂ S ₄	0.8462	----	----	----
EuDy ₂ S ₄	0.8440	1.1890	0.3795	1.4269
EuHo ₂ S ₄	----	1.1882	0.3960	1.4217
EuEr ₂ S ₄	0.8420	1.1874	0.3943	1.4172
EuTm ₂ S ₄	----	----	----	----
EuYb ₂ S ₄	0.8410	1.1846	0.3917	1.4086
EuLu ₂ S ₄	0.8402	1.1836	0.3903	1.4056
EuSc ₂ S ₄	----	1.1632	0.3838	1.3798
EuY ₂ S ₄	0.8456	----	----	----

Resultados

El análisis semicuantitativo de la composición de las muestras (tabla 5.4), realizado mediante XEDS, nos indica que la relación catiónica experimental para todas las composiciones nominales es próxima a 0.50; de acuerdo a la estequiometría EuLn_2S_4 .

Tabla 5.4 Composición XEDS los sistemas $\text{EuS-Ln}_2\text{S}_3$.

Fase	Eu /Ln valor nominal	XEDS
		Eu/Ln
EuTm ₂ S ₄	0.50	0.49(6)
EuYb ₂ S ₄	0.50	0.5(1)
EuLu ₂ S ₄	0.50	0.48

Así pues, para la composición EuTm_2S_4 el sistema, a priori podría adoptar varios tipos estructurales como *CaFe₂O₄* (G.E: Pnma), *CaTi₂O₄* (G.E: Cmcm) o *Yb₃S₄* (G.E: Pnma). Los datos de microscopía electrónica de transmisión confirman que se trata del *tipo estructural*

CaFe_2O_4 . En la figura 5.18 se recogen los diagramas SAED en las orientaciones $[010]$, $[001]$ y $[111]$ que permiten diferenciar el *tipo estructural* CaFe_2O_4 del CaTi_2O_4 ya que en este último el centraje C, prohíbe las reflexiones hkl con $h + k = 2n$ que están presentes en dichos diagramas.

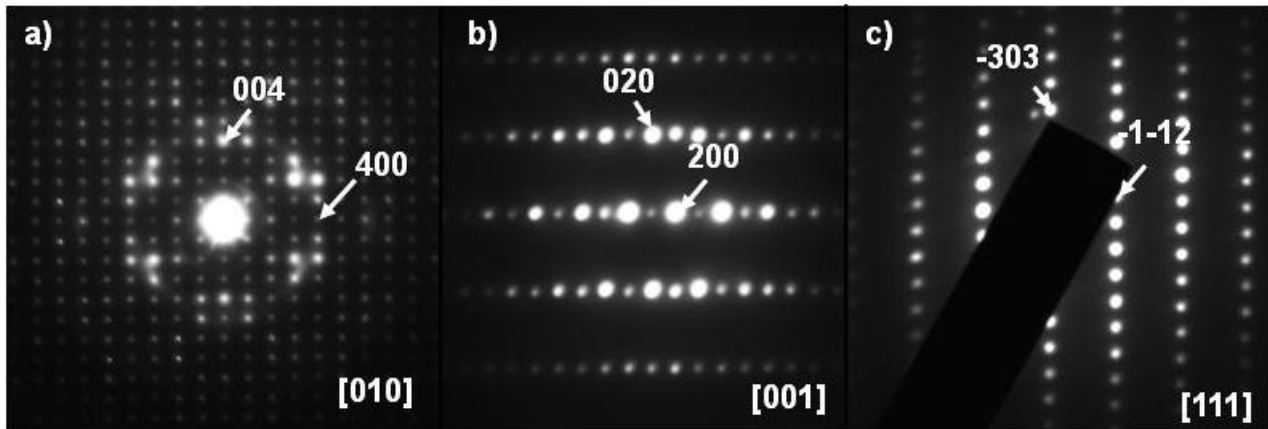


Figura 5.18. Espacio recíproco de las fases EuLn_2S_4 representado en los diagramas SAED de las orientaciones principales $[010]$, $[001]$ y $[111]$.

Las imágenes HRTEM (figura 5.19b y c) a lo largo del eje corto presentan un contraste complejo, encontrándose la periodicidad bidimensional marcada por el cuadro amarillo que corresponde a la proyección de la celda unidad a lo largo del eje corto de la estructura. En este tipo de fases que muestran imágenes HRTEM de difícil interpretación, el análisis de imágenes en modo STEM-HAADF simplifican su interpretación (fig. 5.19d, e, f). En ellas se observa un contraste de cuatro puntos brillantes en forma de zigzag en la dirección $[100]$ correspondiente a la secuencia prisma de Eu – octaedro de Tm – octaedro de Tm – prisma de Eu, que se identifica claramente con el modelo estructural superpuesto sobre las imágenes experimentales para cada fase. Además se observa una mayor diferencia de contraste entre las columnas atómicas correspondientes a los prismas de Eu y las de los octaedros cuando la tierra rara es Lu, ya que su diferencia en número atómico con el Eu es mayor.

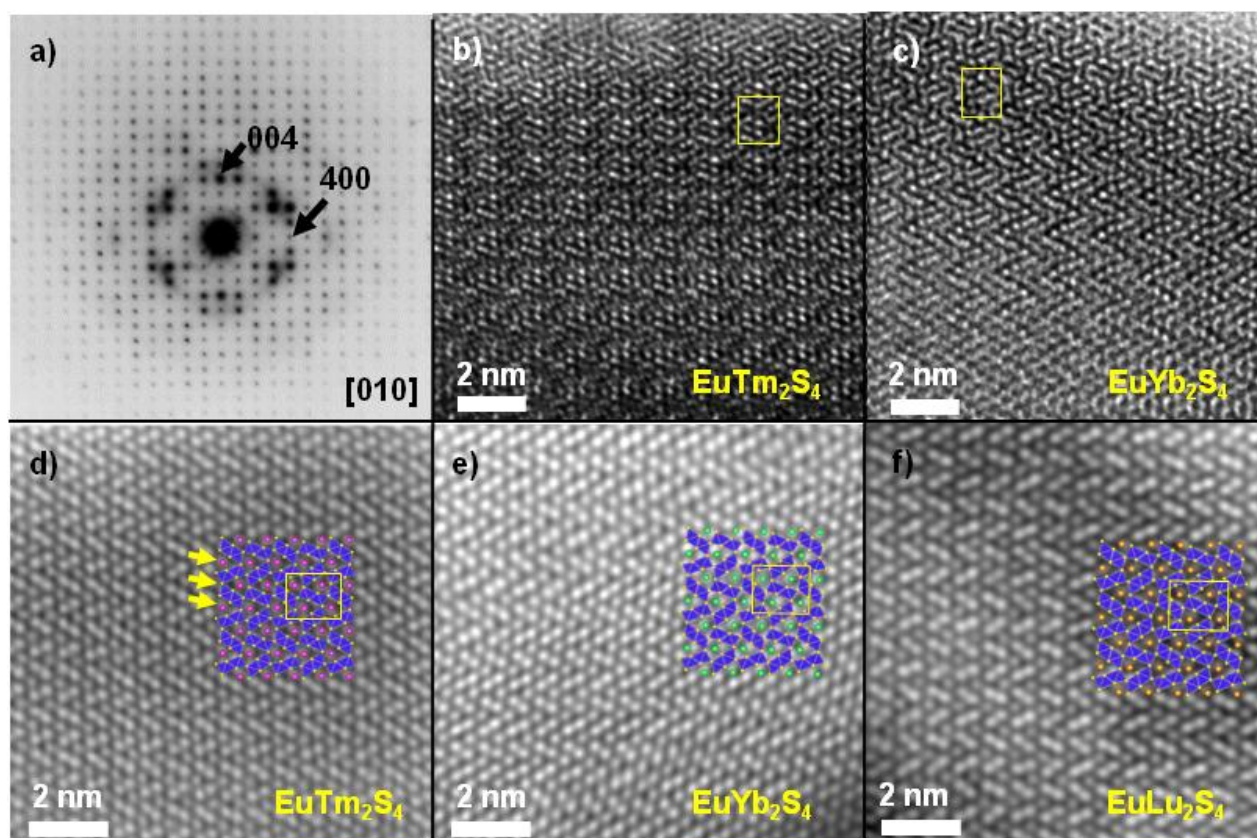


Figura 5.19. a) SAED en la orientación $[010]$ a la que corresponden las imágenes HRTEM y HRSTEM de las fases EuLn_2S_4 . b, c) Micrografías HRTEM en dicha orientación. d, e y f) Imágenes HAADF-STEM de las distintas fases EuLn_2S_4 , donde los puntos brillantes representan columnas de átomos del esqueleto de los cationes lantánidos y muestran una excelente correspondencia con los modelos estructurales proyectados. En d) las flechas amarillas marcan los planos de macla que serían equivalentes en las otras dos fases

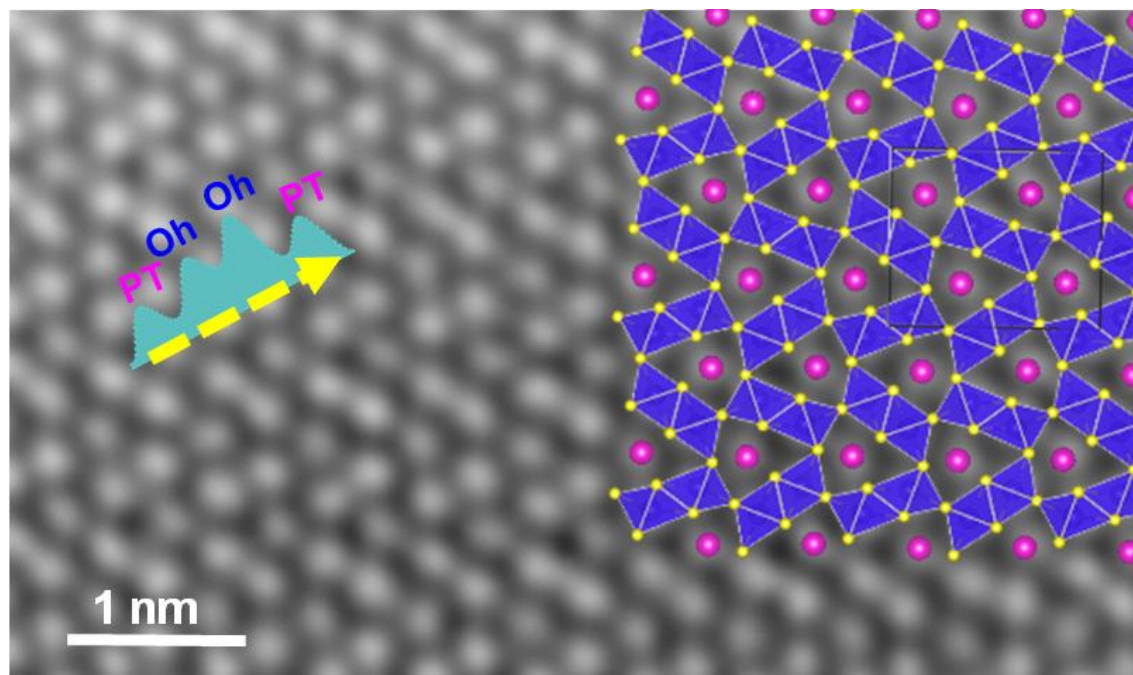


Figura 5.20. Imagen HAADF-STEM de la fase EuTm_2S_4 , donde los puntos brillantes representan columnas de átomos de los cationes lantánidos en la proyección del esqueleto estructural. Sobre esa imagen se ha insertado el perfil de intensidad trazado a lo largo de la flecha discontinua de color amarillo

En principio las imágenes HAADF-STEM de la figura 5.20 no sugieren ningún otro fenómeno de orden catiónico, sin embargo un análisis más detallado trazando un perfil de intensidad a lo largo de la flecha amarilla discontinua de la figura 5.20, a través de la secuencia prisma de Eu – octaedro de Tm – octaedro de Tm- prisma de Eu, indica que una de las columnas de átomos correspondientes a los octaedros presenta una menor intensidad, lo que sugiere que parte de los átomos de lantánido (Tm, Yb o Lu) de la columna atómica se sustituyen por Eu pero en estado de oxidación +3, situación que no ha sido descrita previamente para estas fases. Por tanto, su fórmula real se escribiría como $\text{Eu}(\text{Ln}_{2-x}\text{Eu}_x)\text{S}_4$.

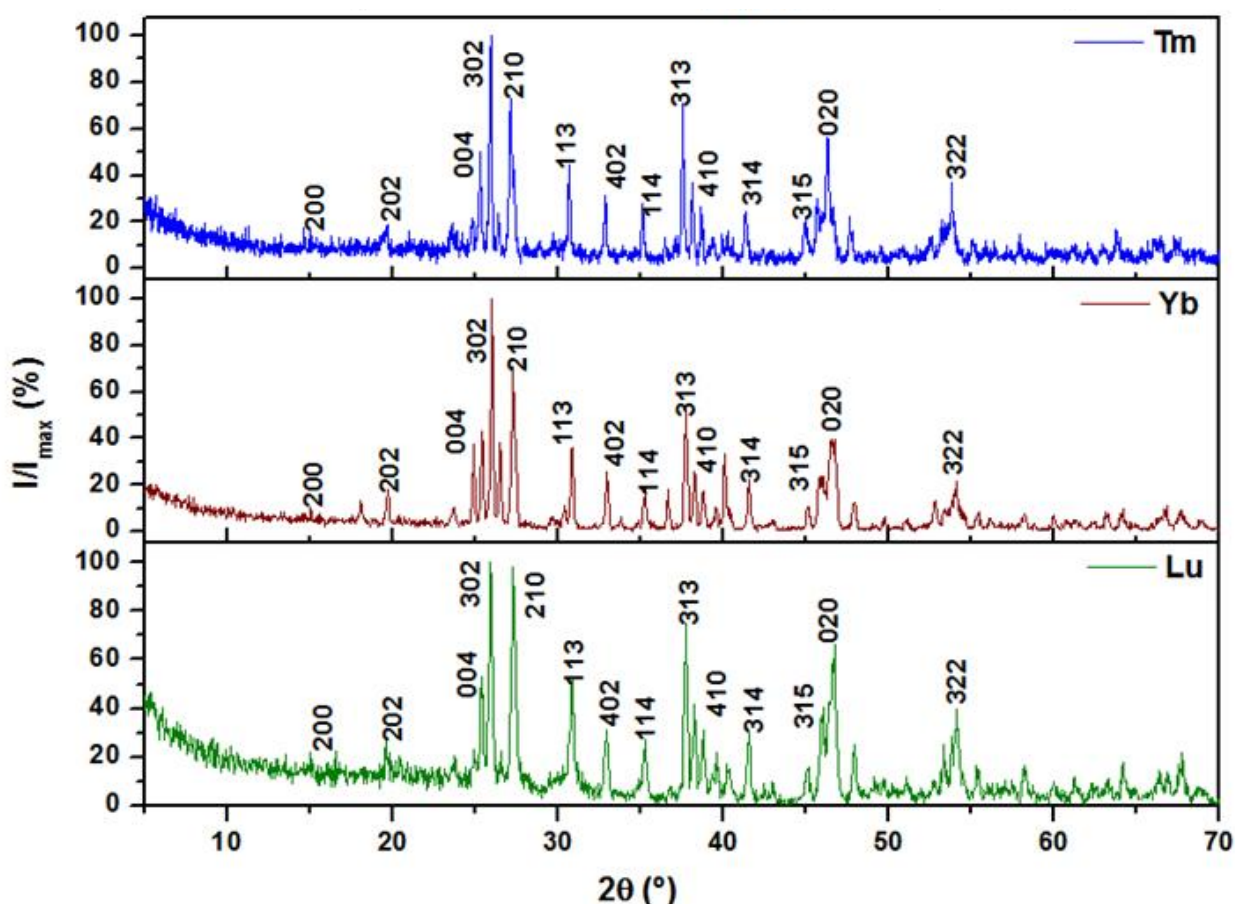


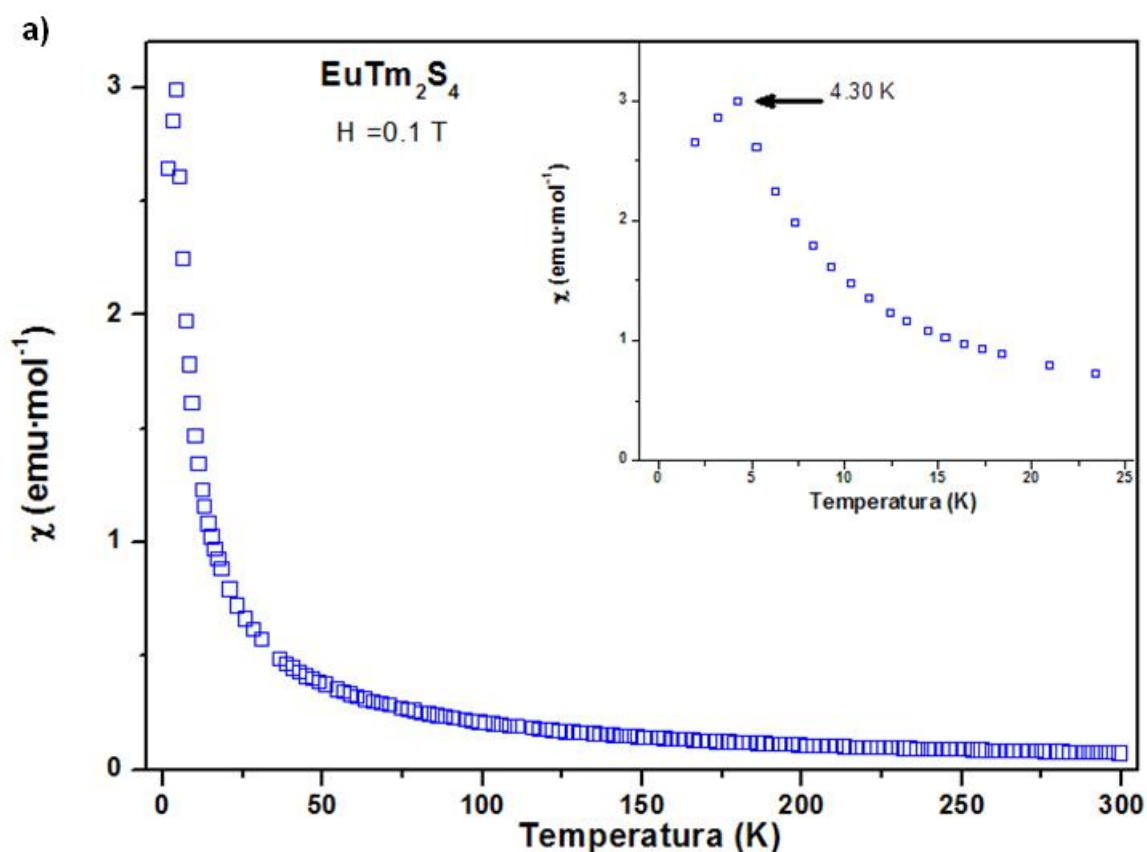
Figura 5.21. Difractogramas de rayos X de polvo de las fases EuLn_2S_4 (Ln : Tm, Yb, Lu).

Una vez analizada la micro-nanoestructura de las fases preparadas, se han utilizado los difractograma de rayos X de polvo (fig. 5.21) para refinar sus parámetros reticulares empleando como modelo estructural el *tipo* CaFe_2O_4 y los parámetros iniciales determinados a partir de los diagramas de difracción de electrones. Así en la tala 5.5 se observa una pequeña contracción en los mismos al avanzar en el periodo debido al efecto de la contracción lantánida.

Tabla 5.5 Parámetros reticulares refinados mediante los datos de difracción de rayos X para las fases EuLn_2S_4 sintetizadas.

Composición	Tipoestructural	G.E.	a (nm)	b (nm)	c (nm)	V (nm ³)
EuTm_2S_4	CaFe_2O_4	Pnma (62)	1.1853(3)	0.3926(4)	1.411(6)	0.657
EuYb_2S_4	CaFe_2O_4	Pnma (62)	1.183(1)	0.3907(1)	1.406(1)	0.650
EuLu_2S_4	CaFe_2O_4	Pnma (62)	1.1829(2)	0.28954(6)	1.4046(2)	0.647

Se midió la variación de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura de la muestra EuTm_2S_4 , ya que las otras fases han sido estudiadas previamente (Jin et al. 2008) observándose un comportamiento análogo al de las fases EuLn_2S_4 (Ln: Tb-Lu). Mostrando una transición ferromagnética con una temperatura de orden de 4.30 K y un comportamiento paramagnético en un amplio rango de temperaturas (30-300 K).



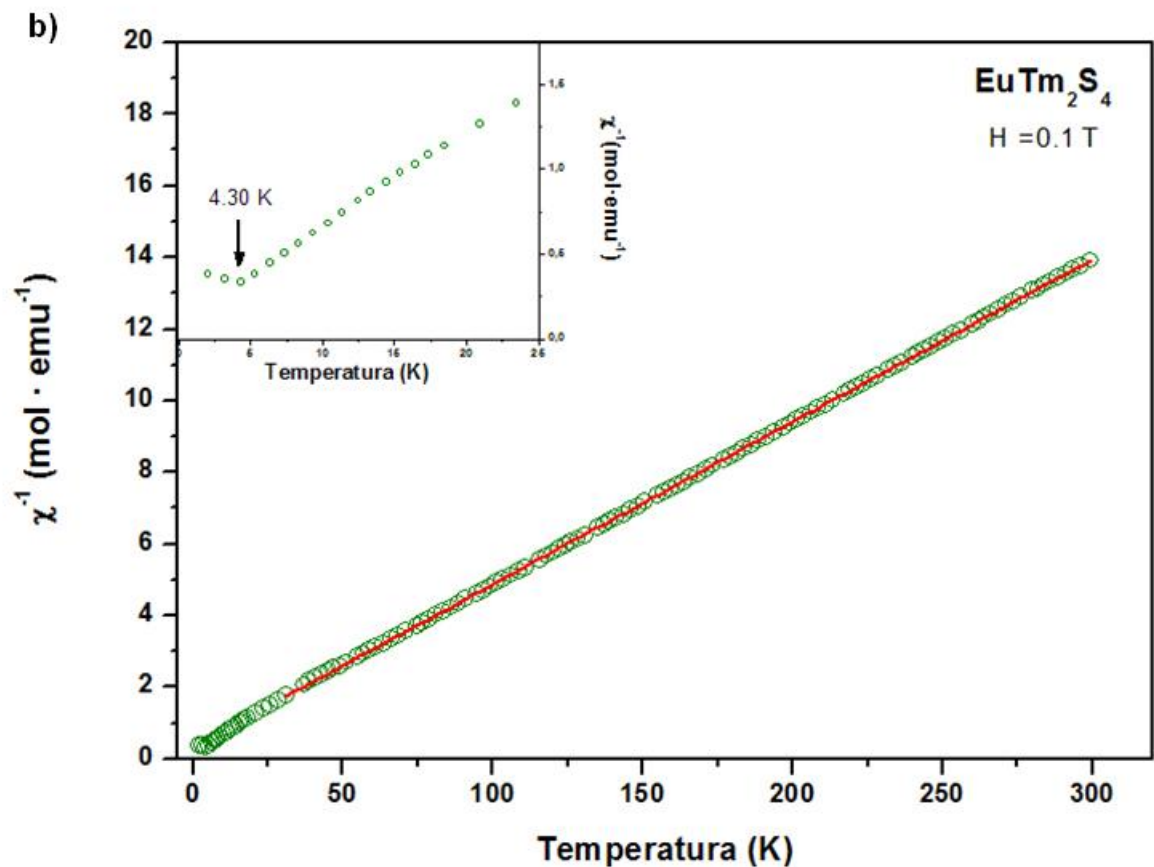


Figura 5.22. a) Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura entre 2 y 300K de la fase EuTm_2S_4 en presencia de un campo magnético de 0.1 T. **b)** Representación de la inversa de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura. En ambas gráficas el recuadro corresponde a la ampliación de la región entre 2 y 25 K.

Tabla 5.6. Características de la susceptibilidad magnética del EuTm_2S_4 en el régimen paramagnético. Los valores de μ_{eff} para realizar los cálculos de μ_{teo} . Son $\mu(\text{Eu}^{2+}) = 7.94 \mu_{\text{B}}$, $\mu(\text{Eu}^{3+}) = 3.45 \mu_{\text{B}}$ y $\mu(\text{Tm}^{3+}) = 7.57 \mu_{\text{B}}$.

Compuesto	C exp($\text{emu} \cdot \text{K/mol}$)	Θ_p (K)	$\mu_{\text{eff}}(\mu_{\text{B}})$	
			Obs.	Teo.
EuTm_2S_4	21.98	-7.38	13.21	13.19

En estas fases ese orden antiferromagnético es debido al acoplamiento Eu localizado en los prismas trigonales, a través de un mecanismo de superintercambio Eu-S-Eu similar al que ocurre en el Eu_3O_4 que presenta el mismo tipo estructural (Holmes and Schieber 1968), además en este tipo estructural en la subred de iones Ln^{3+} se adopta una geometría triangular y si existe una posible interacción antiferromagnética entre el vecino más cercano, pueden mostrar frustración magnética suprimiéndose el posible orden a largo alcance de los iones Ln^{3+} (Doi et al. 2006). Al

realizar el ajuste con la ley de Curie-Weiss en el rango de temperaturas correspondiente al comportamiento paramagnético (30-300 K) se ha encontrado una constante de Curie de $21.98 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, esta constante se corresponde con un momento efectivo total de $13.21 \text{ } \mu\text{B}$ (tabla 5.7). Si se calcula el momento efectivo para la muestra a partir de los términos espectroscópicos de los cationes, y teniendo en cuenta que el estudio mediante microscopía electrónica indica la presencia de Eu^{3+} en las posiciones octaédricas, se alcanza un excelente acuerdo con el momento efectivo total experimental para un valor de $x = 0.10$ y por tanto una estequiometría $\text{Eu}(\text{Ln}_{2-x}\text{Eu}_x)\text{S}_4 = \text{Eu}(\text{Ln}_{1.90}\text{Eu}_{0.10})\text{S}_4$. Finalmente el valor negativo de la temperatura de Weiss es consistente con el acoplamiento antiferromagnético de los iones.

Resumen y conclusiones

Se ha conseguido preparar la fase EuTm_2S_4 no descrita en la bibliografía para la serie EuLn_2S_4 (Ln: La-Lu). El estudio mediante microscopía electrónica de transmisión de esta fase indica que presenta el **tipo estructural CaFe_2O_4** análogo al de las fases descritas para los lantánidos pesados, y que se ha comprobado estudiando las fases de Yb y Lu. Estas fases se han estudiado por primera vez mediante microscopía electrónica de transmisión en sus modos HRTEM y HAADF-STEM, mostrando esta última técnica la sustitución parcial de átomos de Tm^{3+} , Yb^{3+} y Lu^{3+} por Eu^{3+} en uno de los prismas trigonales sugiriendo una estequiometría para estas fases de fórmula $\text{Eu}(\text{Ln}_{2-x}\text{Eu}_x)\text{S}_4$. Las medidas magnéticas de la fase EuTm_2S_4 , muestran un comportamiento antiferromagnético a $\sim 4 \text{ K}$ análogo al de las fases isoestructurales EuLn_2S_4 (Ln: Tb-Lu), pero la información proporcionada mediante microscopía electrónica acerca de la presencia de Eu^{2+} y Eu^{3+} conduce a un excelente acuerdo entre el momento efectivo total experimental y el calculado.

5.3. Sistema $\text{Nd}_6(\text{B}_{2m}[\text{I}]_{2-2m})\text{C}_2\text{S}_{14}$ (B=Mn, Al y C= Ga, Al)

En los últimos años, la síntesis de nuevos materiales complejos basados en calcogenuros que contienen dos o más cationes metálicos en su armazón estructural ha experimentado un auge debido al reto cristalográfico de obtener estructuras complejas, unido a la flexibilidad composicional y a las propiedades físicas que pueden presentar. Un grupo interesante de estructuras lo componen calcogenuros complejos basados piezas de construcción de bloques estructurales de metales de transición y bloques de lantánidos. Así, el compuesto $\text{A}_x\text{Ln}_2\text{Cu}_{6-x}\text{Te}_6$ (A = K-Cs y Ln = La-Nd) presenta propiedades termoeléctricas (Meng et al. 2011), las fases ALnMQ_3 (A = Rb, Cs; Ln = lantánido; M = Mn, Co, Zn, Cd, Hg; Q=S, Se, Te) son semiconductores magnéticos (Mitchell et al. 2004) y otras como BaLnM_2S_5 (Ln = La-Nd; M=Mn-Co, Zn) (Feng et al. 2014) o los compuestos KCuCe_2S_6 (Sutorik et al. 1994),

$\text{Rb}_2\text{Pd}_4\text{U}_6\text{S}_{17}$ (Oh et al. 2012) o $\text{Ba}_8\text{Hg}_3\text{U}_3\text{S}_{18}$ (Bugaris and Ibers 2012) presentan orden antiferromagnético a baja temperatura. Los calcogenuros pertenecientes a la familia de fórmula general $\text{A}_6\text{B}_2\text{C}_2\text{X}_{14}$ (A = tierra rara, B = metal en coordinación 6 y estado de oxidación I ó II, X = metal en coordinación 4 y estado de oxidación III ó IV y Q = S, Se), presentan un grupo espacial no-centrosimétrico $P6_3$ de tal manera que cumplen los requisitos para presentar propiedades ferroeléctricas y/o de óptica no lineal.

Los primeros estudios sobre este tipo de compuestos $\text{A}_6\text{B}_2\text{C}_2\text{X}_{14}$ aparecieron en el año 58 (Flahaut et al. 1958). Sin embargo, no fue hasta finales de la siguiente década, cuando Laruelle y Flahaut determinaron la estructura de los mismos (Collin et al. 1968). En el año 1970, ya se habían preparado unos 250 compuestos de estas familias (Collin et al. 1968; Flahaut and Laruelle 1970), y dada su flexibilidad estructural se siguieron estudiando de forma sistemática durante los años 70 (Collin and Laruelle 1970; Sallavaud and René-A. 1971; Collin and Flahaut 1972; Collin et al. 1973a, 1973b).

A finales de los 90 hubo un resurgimiento en su estudio, por una parte y debido a la versatilidad composicional de la estructura, se encontraron nuevos compuestos pertenecientes a esta familia (Shan-Huo Lin et al. 1997; Gulay and Olekseyuk 2005; Gulay et al. 2005a, 2005b, 2005c, 2006a, 2006b, 2006c; Zhong-Yan et al. 2012; Rudyck and Stoyko 2013). Por otro lado, el estudio de las potenciales propiedades y la mejora de las mismas se ha convertido en el objeto de interés. En particular, son de interés las propiedades magnéticas (Nanjundaswamy and Gopalakrishnan 1983; Strok et al. 2010) y sobre todo sus propiedades ópticas, ya que algunos presentan propiedades adecuadas para su uso como ventana en infrarrojo y en óptica no lineal (NLO) (Guo et al. 2009; Shi et al. 2015).

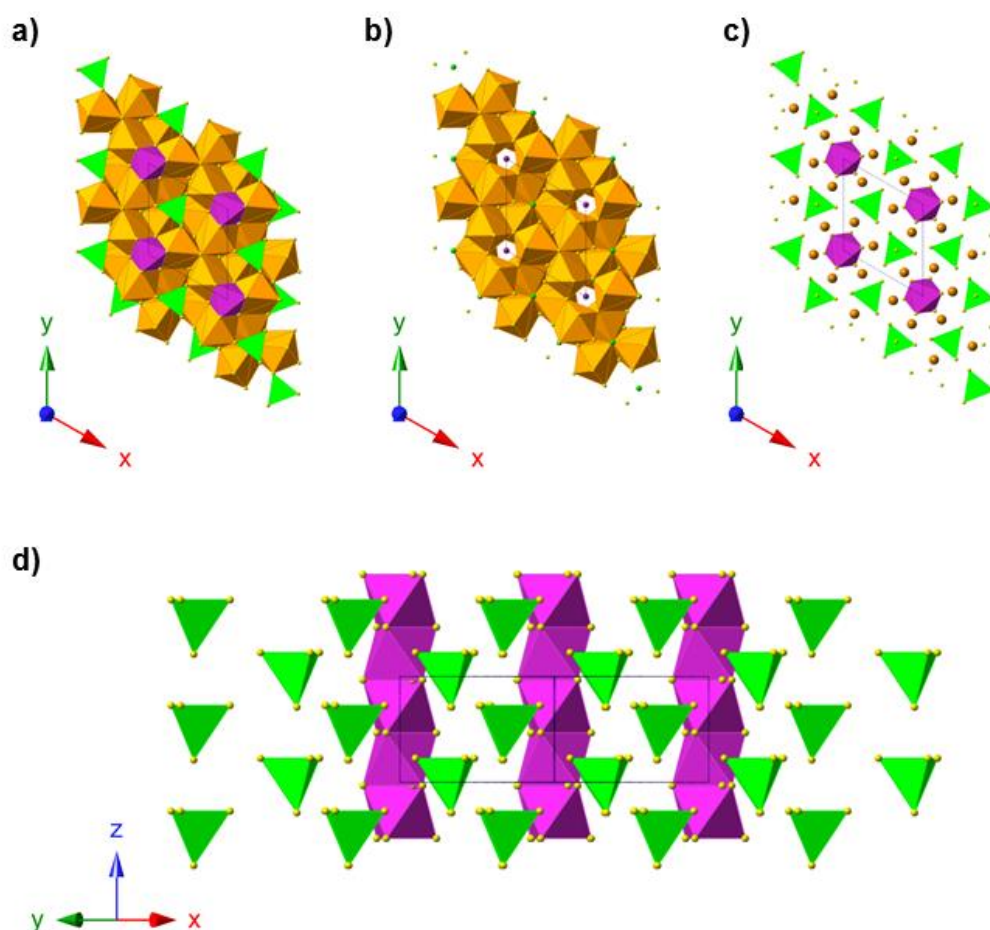


Figura 5.23. Modelo cristalográfico de la estructura $\text{La}_3\text{MnGaS}_7$. **a)** Proyección estructural perpendicular al eje c . Prismas trigonales $\{\text{LaS}_{6+1}\}$ en naranja, octaedros $\{\text{MnS}_6\}$ en morado y tetraedros $\{\text{GaS}_4\}$ en verde. Por claridad en **b)** se representan sólo los prismas y en **c)** los octaedros y tetraedros. **d)** Proyección a lo largo de la orientación $[11-20]$ en el que se aprecian las columnas de octaedros y los tetraedros aislados a lo largo de c

La estructura prototipo de la familia $\text{A}_6\text{B}_2\text{C}_2\text{X}_{14}$ es la del $\text{La}_3\text{MnGaS}_7$. Este tipo estructural presenta simetría hexagonal (G.E.: P6_3 N° 173) y en esta estructura (fig. 5.23a), el catión lantano (III) se encuentra en el centro de prismas trigonales monoapicados $\{\text{LnS}_{6+1}\}$, que se disponen de forma simétrica alrededor de un eje senario (fig. 5.23b). El catión manganeso (II) se encuentra en el centro de un octaedro $\{\text{MnS}_6\}$ distorsionado. Por último, el catión galio (III) se encuentra en coordinación tetraédrica $\{\text{GaS}_4\}$ (fig. 5.23c). A lo largo del eje c , los octaedros $\{\text{MnS}_6\}$ forman columnas que comparten caras mientras que los tetraedros $\{\text{GaS}_4\}$ están aislados (fig. 5.23d).

Los prismas trigonales están ocupados normalmente por los elementos lantánidos en estado de oxidación III, observándose que los parámetro de celda unidad a y c y el volumen de la celda unidad disminuyen al avanzar en la serie de los lantánidos, de acuerdo con el efecto de la contracción lantánida, siendo mayor la modificación del parámetro a (Chi and Guo 2017). En

este poliedro, el número de coordinación está relacionado con la relación c/a ; así para valores inferiores a 0.60 la coordinación de elemento es 8, mientras que para valores superiores a 0.60 es 7 (figuras 5.24b y d).

Las posiciones octaédricas suelen estar ocupadas por un metal de transición en estado de oxidación I ó II. El catión puede estar situado en el centro del poliedro (figura 5.24a) o desplazado hacia las caras triangulares (figura 5.24c)

En general, en las posiciones tetraédricas el catión suele pertenecer al grupo XIII o XIV, y presentar el estado de oxidación III y IV respectivamente, ya que en estos cationes tienen preferencia por dicha coordinación.

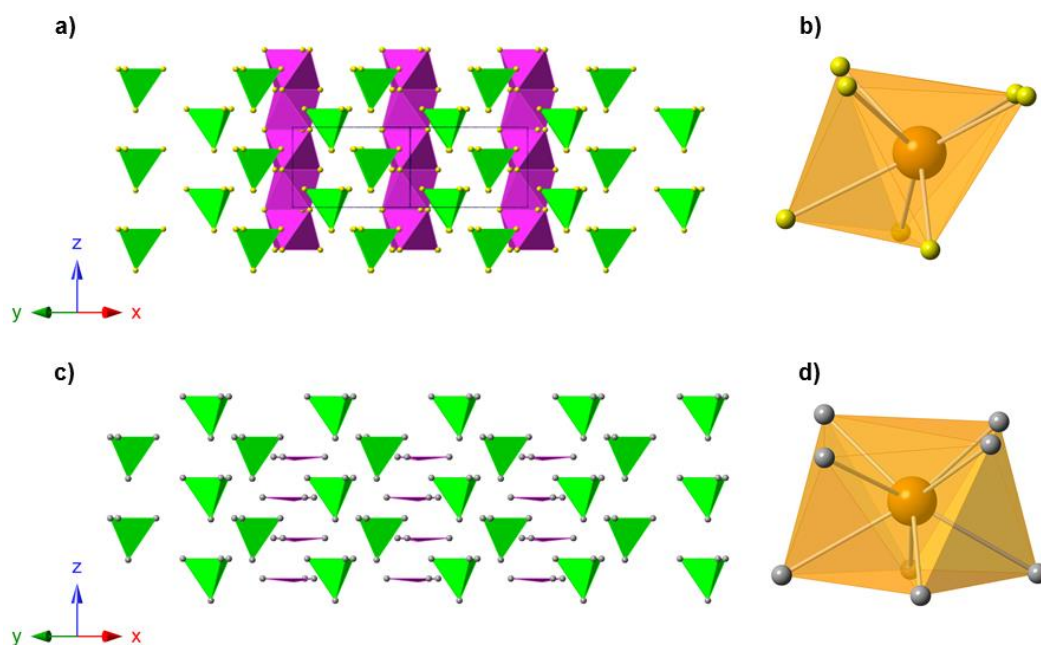


Figura 5.24. Estructuras prototipo de la familia $A_6(B_{2m}[\]_{2-2m})C_2X_{14}$. a) La_3MnGaS_7 : cadenas $\{MnS_6\}$ en magenta. Tetraedros $\{GaS_4\}$ en verde b) La_3MnGaS_7 prisma monoapicado $\{LaS_7\}$ c) $La_3CuSiSe_7$: planos $\{CuS_3\}$ en magenta. Tetraedros $\{SiS_4\}$ d) $La_3CuSiSe_7$: prisma biapicados $\{LaS_8\}$

En función del estado de oxidación de los cationes de las posiciones B y C, la fórmula general se puede describir como $A_6B(I)_2C(IV)_2X_{14}$ o $A_6B(II)_2C(III)_2X_{14}$, pero si se incorporan cationes de estado de oxidación superior, las vacantes producidas para mantener la electroneutralidad del compuesto se generan únicamente en la posición octaédrica dando lugar a fases con deficiencia catiónica de fórmula general $A_6(B_{2m}[\]_{2-2m})C_2X_{14}$ con $2m=1/2, 2/3, 1$ y $4/3$ (Collin and Flahaut 1972; Collin et al. 1973b). Así por ejemplo $Nd_6Ge_3S_{14}$, $La_6MnSi_2S_{14}$, $Ln_6In_{2/3}Si_2S_{14}$ y $Dy_6Ge_{2.5}S_{14}$

son ejemplos de este tipo de fases con vacantes catiónicas (Flahaut 1979). Se ha postulado que en estas fases con vacantes catiónicas es posible obtener superestructuras cuando el ratio entre las vacantes y la posición B es menor que 1, así Landa-Canovas y Otero Díaz, han determinado mediante microscopía electrónica de transmisión una superestructura conmensurable en los compuestos $Y_6B_{1.33}[]_{0.66}Al_2S_{14} \rightleftharpoons Y_{18}B_4[]_2Al_6S_{42}$ ($B = Al, Sc$) con celda unidad $a = \sqrt{3}a_0$ y $c = 3c_0$ (Landa Canovas and Otero-Diaz 1987).

En este trabajo se ha sintetizado y caracterizado dos compuestos pertenecientes a la familia $A_6(B_{2m}[]_{2-2m})C_2X_{14}$ de composición nominal $Nd_6Mn_2Ga_2S_{14}$ y $Nd_6(Mn_{0.8}Al_{0.8}[]_{0.4})Al_2S_{14}$. Del primer compuesto ya se habían descrito los parámetros de celda unidad por Flahaut y col en el año 1972 (Collin and Flahaut 1972)

Síntesis

En el caso del compuesto $Nd_6Mn_2Ga_2S_{14}$, la muestra se preparó a partir de la mezcla estequiométrica de Nd (99+, Aldrich), MnS (99.9%, Alfa Aesar), Ga (99.9999 %, H.C.L.) y S (99.999%, American Smelting and Refining Co.), a la que se añadió un 10% de azufre en exceso. La mezcla homogeneizada se introdujo en una ampolla de cuarzo ($L = 18$ cm, $d_e = 1.2$ cm, $d_i = 1.0$ cm) en la que se hizo el vacío ($P = 3.3 \cdot 10^{-4}$ torr). Una vez sellada se introdujo en un horno tubular para su tratamiento térmico. El primer tratamiento se realizó a 573 K durante 2 h ya que el uso de rampas suaves y temperaturas moderadas favorecen la reacción del azufre en estado líquido con los otros reactivos evitando cambios bruscos de presión. El segundo tratamiento se llevó a cabo a 1223 K durante 72 h.

En el caso del $Nd_6(Mn_{0.8}Al_{0.8}[]_{0.4})Al_2S_{14}$ la síntesis se realizó a partir de la mezcla estequiométrica de los nitratos $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.9%, Aldrich); $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (98+ Sigma-Aldrich) y el acetato de manganeso $Mn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ (98% Aldrich) en corriente de $H_2S(10\%)/Ar$ (99.999, Praxair). Tras un pretratamiento para la descomposición de los nitratos (2 h a 773 K) la temperatura se incrementó hasta 1273 K manteniéndola durante un total de 18 h con dos moliendas intermedias.

Resultados y discusión

El estudio micro-nanoestructural de las fases preparadas se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión en sus distintos modos. Así, el análisis composicional promedio obtenido a partir de los espectros de energía dispersiva de rayos X (XEDS) recogidos en tres

puntos distintos de 10 cristales de cada muestra se aproxima a la nominal. A continuación se estudió el espacio recíproco de cada uno de los materiales con el fin de determinar si la celda unidad y la simetría de los materiales corresponde al de las fases tipo $A_6(B_{2m}[]_{2-2m})C_2X_{14}$. En la figura 5.25 se muestran los diagramas de difracción de electrones de área seleccionada del $Nd_6Mn_2Ga_2S_{14}$ indexados en los ejes de zona $[0001]$, $[2-1-10]$ y $[2-1-13]$ correspondientes a una fase hexagonal de parámetros $a \approx 0.99$ nm y $c \approx 0.60$ nm y grupo espacial $P6_3$, además la simetría de proyección de orden 6 en el diagrama de microdifracción en la orientación $[0001]$ insertado en la parte superior izquierda del SAED, confirma la simetría hexagonal de las fases. En todos los diagramas se observan máximos intensos y bien definidos, además la ausencia de máximos extra así como de intensidad difractada difusa indican que se trata de fases ordenadas sin defectos extensos. En el caso de la fase $Nd_6(Mn_{0.8}Al_{0.8}[])_{0.4}Al_2S_{14}$, los diagramas SAED son idénticos a los de la fase sin vacantes, de forma que estos resultados indican que no se forman posibles superestructuras ni por orden entre el Mn^{2+} y el Al^{3+} en las posiciones octaédricas, ni por orden de las vacantes catiónicas.

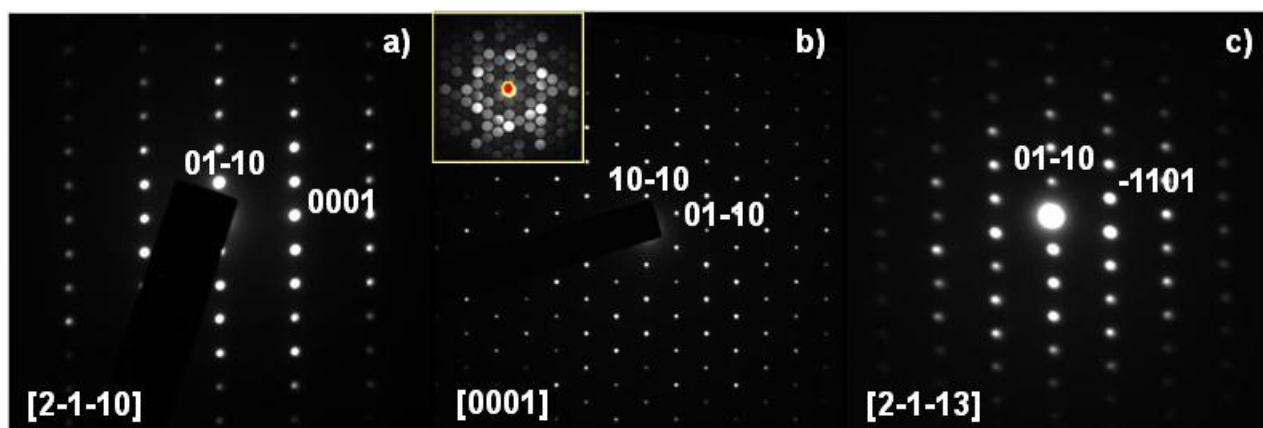


Figura 5.25. Diagramas de difracción de área seleccionada de la fase $Nd_6Mn_2Ga_2S_{14}$ y $Nd_6(Mn_{0.8}Al_{0.8}[])_{0.4}Al_2S_{14}$ en las orientaciones $[2-1-10]$, $[0001]$ y $[2-1-13]$. En el diagrama de la orientación $[0001]$ se ha insertado el correspondiente diagrama de microdifracción

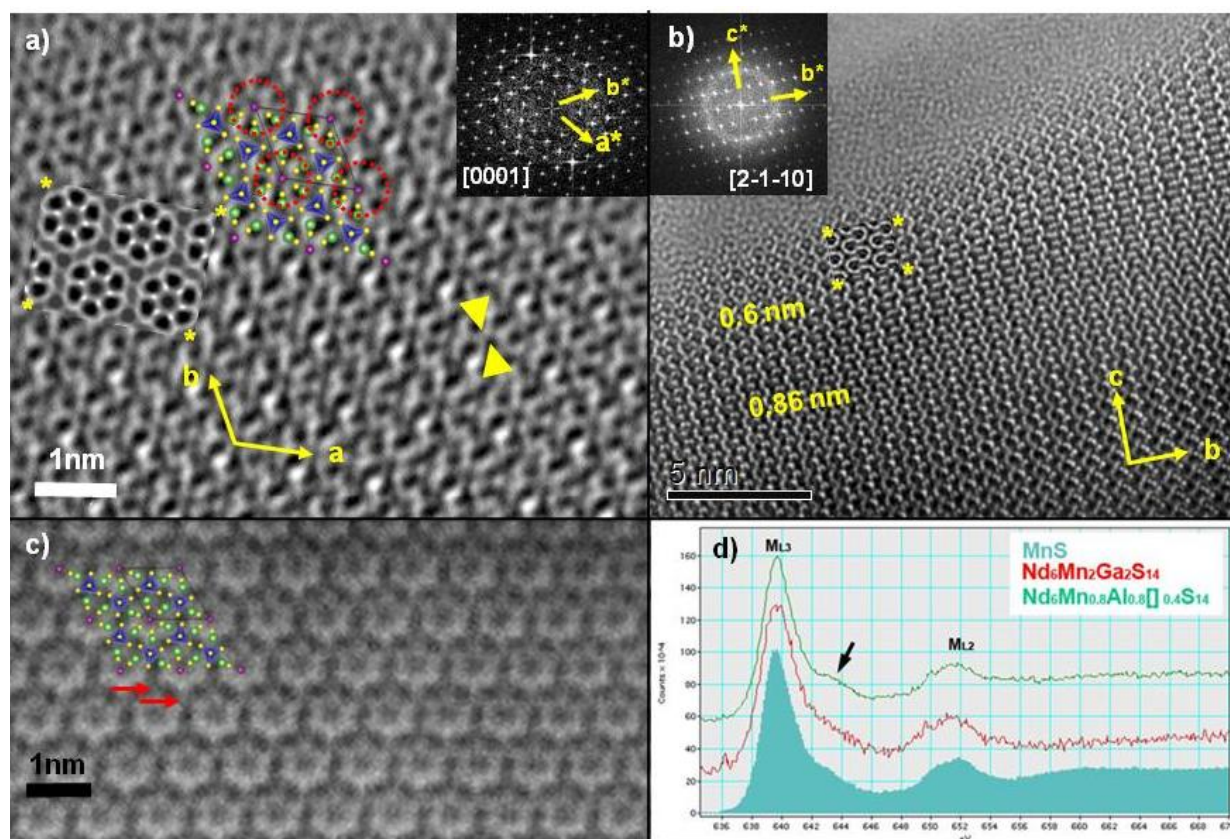


Figura 5.26. Diagramas de difracción de área seleccionada de la fase $\text{Nd}_6\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_{14}y\text{Nd}_6(\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.8}[\]_{0.4})\text{Al}_2\text{S}_{14}$ en las orientaciones $[2-1-10]$, $[0001]$ y $[2-1-13]$. En el diagrama de la orientación $[0001]$ se ha insertado el correspondiente diagrama de microdifracción.

La ausencia de defectos extensos, en dichas fases, se confirma en las imágenes de alta resolución que se muestran en la fig. 5.26. Así, en la fig. 5.26a correspondiente a la proyección estructural a lo largo del eje c , la imagen presenta un contraste complejo compuesto por puntos oscuros rodeados por otros seis en disposición hexagonal que corresponde a la posición de los octaedros BS_6 ocupados por los átomos de Mn o Mn/Al rodeados por los prismas trigonales de $\{\text{NdS}_{6+1}\}$. Se observa asimismo, una buena correspondencia entre la imagen calculada, para unos valores de foco de -30 nm y un espesor de 4 nm, utilizando como modelo el de la fase isoestructural $\text{La}_6\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_{14}$. Esa distribución estructural, es más evidente en la imagen HAADF-STEM, correspondiente a esa proyección (ver fig. 5.26c), donde los puntos más brillantes que conforman los hexágonos corresponden a los Nd ($Z=60$), en el centro de esos hexágonos sólo se observa una mancha difusa correspondiente a los octaedros de Mn ($Z=25$) y Mn/Al ($Z=25$ y 13) que no se resuelve y entre esos hexágonos y señalados por flechas rojas, se localizan como manchas difusas menos brillantes los tetraedros de Al ($Z=13$) y Ga ($Z=31$).

La imagen estructural recogida a lo largo del eje a (ver fig. 5.26b), presente también un contraste complejo cuyo motivo de repetición reproduce la proyección de la celda unidad b - c . De nuevo la

imagen calculada muestra un buen ajuste con la imagen experimental, dando validez al modelo estructural postulado para estas fases.

En estos compuestos, el estado de oxidación formal para el manganeso es Mn^{2+} , aunque podría estar presente una cierta cantidad de Mn^{3+} si existiese una cantidad superior de vacantes a las descritas en la composición nominal. Para comprobar esta hipótesis, se han recogido los espectros EELS de las fases preparadas, así como el de la fase MnS que se empleará como referencia ya que en este compuesto el manganeso presenta estado de oxidación 2+. Así, en la figura 5.26d se comparan los bordes de pérdida de energía, L_3 , L_2 , del MnS con el de las fases $Nd_6Mn_2Ga_2S_{14}$ y $Nd_6(Mn_{0.8}Al_{0.8}[]_{0.4})Al_2S_{14}$. Como se puede apreciar, los espectros coinciden tanto en posición como en intensidad de las dos señales, además se aprecia el hombro del borde Mn_{L3} , característico de este estado de oxidación 2+. Por tanto, cualitativamente se puede afirmar que el manganeso presente es Mn^{2+} .

A partir de los datos obtenidos mediante difracción de rayos X de polvo (ver fig. 5.27), utilizando la radiación monocromática $Cu\ k_{\alpha 1} = 0,15806\text{ nm}$, se refinaron los parámetros de las celdas hexagonales determinados mediante SAED. Los resultados se recogen en la tabla 5.7. En el caso de la muestra de composición nominal $Nd_6Mn_2Ga_2S_{14}$, los parámetros reticulares obtenidos coinciden con los reportados por Collin y Flahaut (Collin and Flahaut 1972). Por otro lado, la disminución de los parámetros de celda unidad para la fase $Nd_6(Mn_{0.8}Al_{0.8}[]_{0.4})Al_2S_{14}$, se pueden entender por la diferencia de los radios iónicos entre los átomos que ocupan la posición tetraédrica ($r_{Al}^{3+} (IV) = 0.039\text{ nm}$ $r_{Ga}^{3+} (IV) = 0.047\text{ nm}$), los de la posición octaédrica ($r_{Al}^{3+} (VI) = 0.053\text{ nm}$ y $r_{Mn}^{2+} (VI) = 0.083\text{ nm}$), así como la presencia de vacantes.

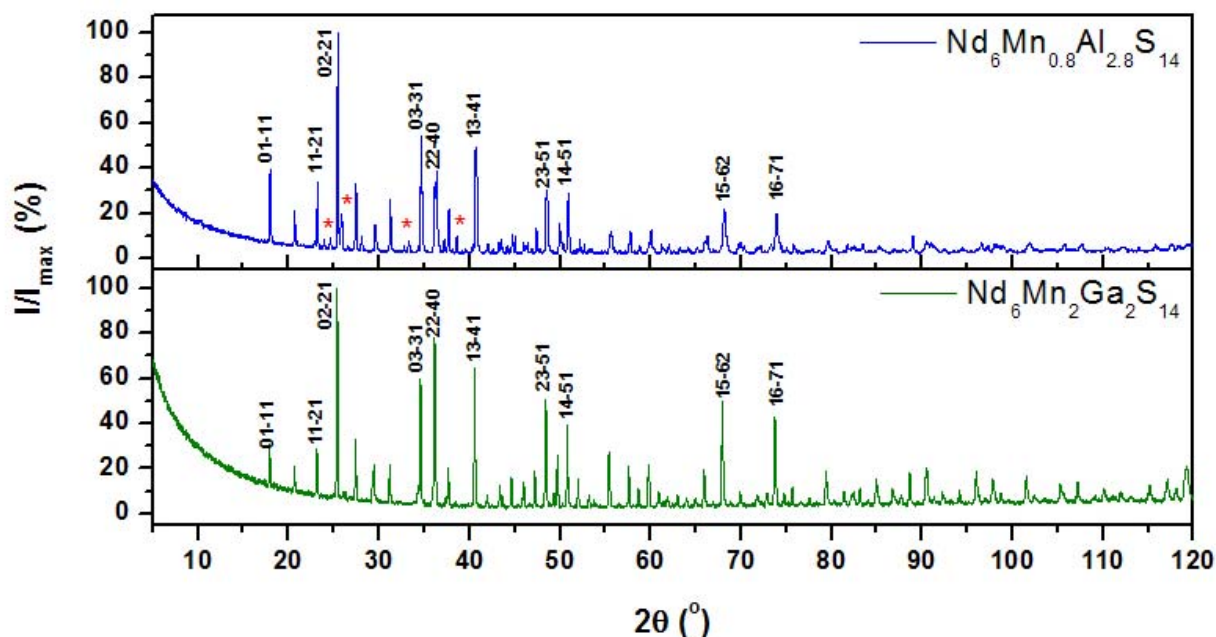


Figura 5.27. Difractogramas experimentales de rayos X de polvo de las fases del $\text{Nd}_6\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_{14}$ y el $\text{Nd}_6(\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.8}[\text{Al}_{0.4}])\text{Al}_2\text{S}_{14}$

Tabla 5.7. Parámetros reticulares refinados a partir de los datos de difracción de rayos X de polvo para las fases $\text{Nd}_6\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_{14}$ y el $\text{Nd}_6(\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.8}[\text{Al}_{0.4}])\text{Al}_2\text{S}_{14}$

Compuesto	Tipo estructural	GE.	a (nm)	c (nm)	$\gamma(^{\circ})$	V (nm ³)	c/a
$\text{Nd}_6\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_{14}$ (bib)	$\text{La}_6\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_{14}$	P6 ₃ (173)	0.991	0.607	120	0.516257	0.612
$\text{Nd}_6\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_{14}$	$\text{La}_6\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_{14}$	P6 ₃ (173)	0.996	0.608	120	0.52214	0.611
$\text{Nd}_6(\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.8}[\text{Al}_{0.4}])\text{Al}_2\text{S}_{14}$	$\text{La}_6\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_{14}$	P6 ₃ (173)	0.994	0.604	120	0.51704	0.608

Una vez caracterizada la estructura de las fases sintetizadas, se estudiaron las propiedades magnéticas, ya que la presencia en la estructura de cadenas aisladas de octaedros $\{\text{MnS}_6\}$ o $(\text{Mn,Al})\text{S}_6$ paralelas al eje c (ver fig. 5.24a), separadas por los prismas trigonales $\{\text{NdS}_{6+1}\}$, podría dar lugar a algún fenómeno cooperativo interesante. En ambas fases, son los cationes Nd^{3+} y Mn^{2+} los que contribuyen a las mismas. Se ha medido la susceptibilidad molar frente a la temperatura en un rango de temperatura entre 2 y 300 K, obteniéndose los resultados representados en la figura 5.28.

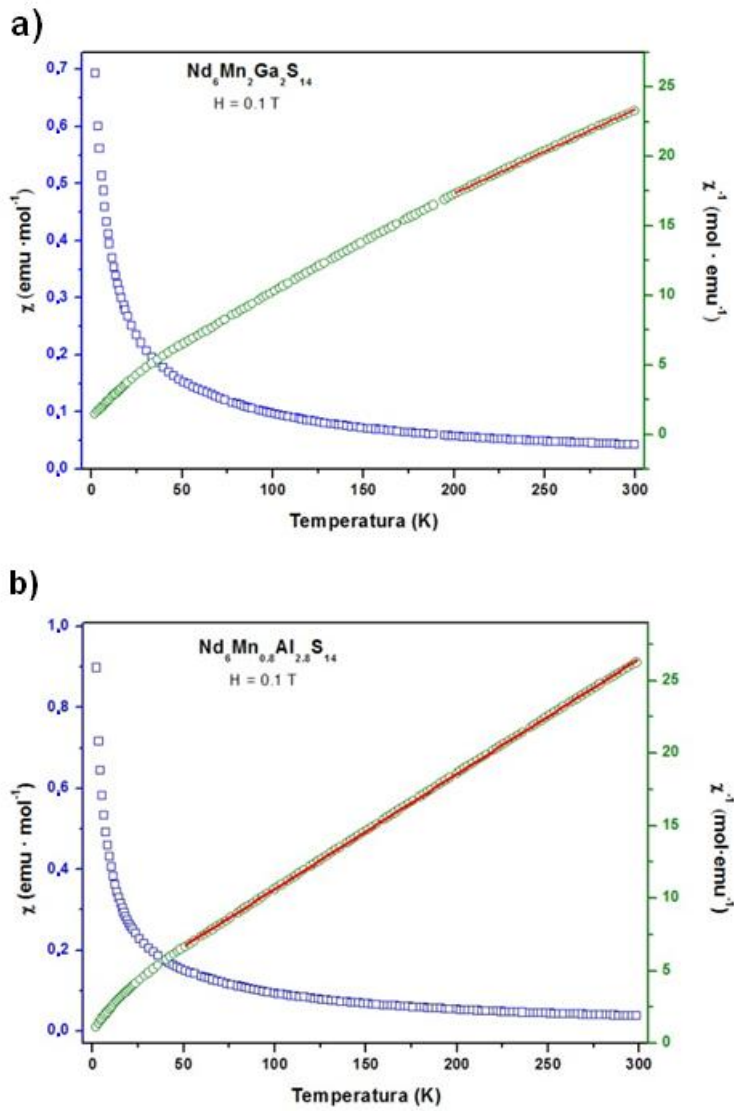


Figura 5.28 Dependencia de la temperatura de la susceptibilidad molar y su recíproca del $\text{Nd}_6\text{Mn}_{1.6}\text{Ga}_2\text{S}_{14}$ y $\text{Nd}_6(\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.8}[\]_{0.4})\text{Al}_2\text{S}_{14}$ medida en un campo de 0.1T. Las líneas sólidas representan los ajustes a la ley de CW en el régimen paramagnético

Las dos fases muestran un comportamiento paramagnético, como se aprecia en el comportamiento lineal de la inversa de la susceptibilidad en prácticamente todo el rango de temperatura. El ajuste de la inversa de la susceptibilidad a la ley de Curie-Weiss se ha efectuado en el rango de temperatura desde 200 a 300 K y desde 51 a 300 K respectivamente, proporcionando los valores que se presentan en la tabla 5.8.

Tabla 5.8. Características de la susceptibilidad magnética del $\text{Nd}_6\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_{14}$ y $\text{Nd}_6(\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.8}\square_{0.4})\text{Al}_2\text{S}_{14}$ en el régimen paramagnético. Los valores de μ_{eff} para realizar los cálculos de μ_{teo} . Son $\mu(\text{Nd}^{3+}) = 3,62 \mu_{\text{B}}$. y $\mu(\text{Mn}^{2+}) = 5.92 \mu_{\text{B}}$.

Compuesto	$C_{\text{exp}}(\text{emu}\cdot\text{K/mol})$	$\Theta_{\text{p}}(\text{K})$	$\mu_{\text{eff}}(\mu_{\text{B}})$	
			Obs.	Teo.
$\text{Nd}_6\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_{14}$	16.50	-81.59	11.48	11.89
$\text{Nd}_6(\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.8}\square_{0.4})\text{Al}_2\text{S}_{14}$	12.60	-34.03	10.01	10.45

Como se puede observar, en los dos compuestos, la constante de Curie experimental presenta un valor próximo al de la constante calculada a partir de los momentos efectivos de Nd^{3+} y Mn^{2+} . Por otro lado los valores negativos de la constante de Weiss, Θ_{p} , sugieren posibles interacciones antiferromagnéticas, similares a las observadas para las fases isoestructurales $\text{Nd}_3\text{FeGaS}_7$, $\text{Gd}_3\text{FeGaS}_7$ (Rudyk et al. 2014)

Resumen y Conclusiones

Se ha llevado a cabo la síntesis de dos compuestos de la familia $\text{A}_6(\text{B}_{2\text{m}}\square_{2-2\text{m}})\text{C}_2\text{X}_{14}$ de composición nominal $\text{Nd}_6\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_{14}$ y $\text{Nd}_6(\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.8}\square_{0.4})\text{Al}_2\text{S}_{14}$, mediante dos métodos de síntesis distintos. El empleo de cuarzo ampollas, que es el más habitual en la síntesis de estos compuestos, pero se ha comprobado que la síntesis a partir de precursores de bajo punto de fusión en atmósfera de H_2S también permite obtener este tipo de fases.

Los estudios mediante microscopía electrónica en sus distintos modos confirma que, en ambos casos, se han obtenido los sulfuros cuaternarios con tipo estructural $\text{La}_3\text{MnGaS}_7$ (G.E.: P6_3). Además esta técnica indica que la incorporación de Al^{3+} en la posición octaédrica en la fase $\text{Nd}_6(\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.8}\square_{0.4})\text{Al}_2\text{S}_{14}$, que además genera vacantes catiónicas para mantener la electro nulidad, se produce sin ningún tipo de orden entre los cationes ni de las vacantes. Por otro lado, la técnica analítica EELS acoplada al microscopio confirma que el manganeso se encuentra en ambas fase como Mn^{2+} . Por último, las medidas de susceptibilidad magnética frente a la temperatura indican que los dos paramagnéticos, obedecen la ley Curie – Weiss y presentan un constante de Curie experimental muy próxima a la calculada.

6. Estructuras moduladas compuestas de tipo laminar no concordante.

La denominación ‘estructura compuesta’ (Makovicky and Hyde 1992) se utiliza para describir aquellas estructuras que pueden describirse como dos o más subestructuras que intercrecen de forma ordenada en un cristal. Cada subestructura posee su red propia; pero, el intercrecimiento de las subredes da lugar a la aparición de interacciones entre las mismas. Esta interacción queda reflejada en cada subestructura en forma de modulación originada por las subestructuras vecinas. Dependiendo del tipo de empaquetamiento se puede distinguir entre estructuras moduladas compuestas columnares y laminares. Las columnares están formadas por dos o más estructuras columnares paralelas con periodos de repetición diferentes a lo largo de su eje, o por una matriz o armazón tridimensional conteniendo en los que se insertan otras unidades con diferente periodicidad, mientras que las estructuras compuestas bidimensionales están constituidas por dos o más tipos de capas apiladas de un modo alternado y regular (periódico) a lo largo de la dirección de empaquetamiento. En la dirección perpendicular al apilamiento se pueden dar tres casos (Hyde and Andersson 1989):

1. La periodicidad de las láminas es conmensurable (C), es decir está relacionada por números enteros pequeños.
2. La periodicidad de las láminas de las láminas es semiconmensurable (S), es decir su relación es una fracción de números enteros no muy grandes.
3. La periodicidad de láminas es inconmensurable (I), ajustable a una fracción de números enteros muy grande, se trata de una relación irracional.

Así, como existen tres tipos de ajuste de dos redes a lo largo de una dirección (C, I, S), hay seis posibles ajustes entre dos estructuras laminares paralelas (CC, CS, CI, SS, SI, II) ya que cada subestructura tiene dos vectores principales intralaminares que no necesariamente tienen iguales magnitudes (véase la Fig. 6.1). En el primer caso, CC, se trata de una estructura conmensurable que puede describirse como una superestructura, las otras 5 combinaciones corresponden a estructuras de no concordancia. En el caso de las combinaciones con periodicidad S, puede darse el caso de celdas de coincidencia a escalas grandes (superceldas).

Los primeros compuestos con estructura modulada compuesta estudiados fueron los compuestos de intercalación del grafito. También presentan este tipo de estructuras algunos minerales como la cilindrita o la cannizarita (Makovicky and Hyde 1992).

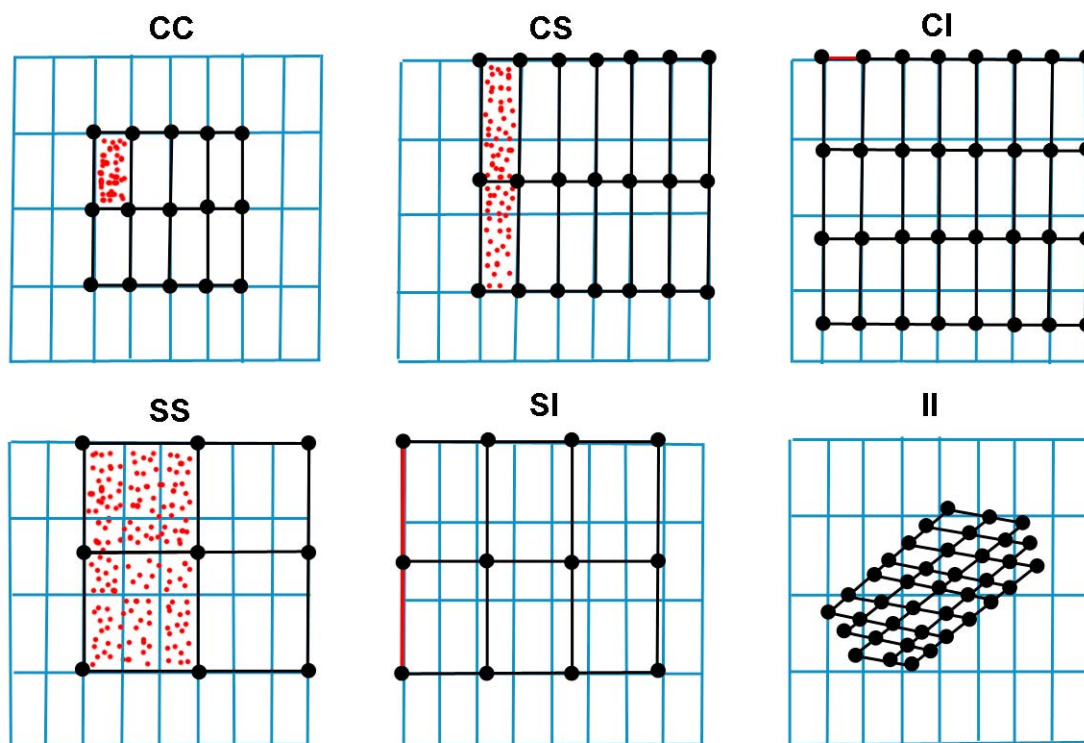


Figura 6.1. Ejemplos simples de los posibles ajustes de dos tipos de redes planas en compuestos laminares según Mackovicky y Hyde (1981). Las redes se representan en azul y negro. En rojo se señala el área de coincidencia.

Las estructuras moduladas compuestas laminares se agrupan en dos grandes categorías según la geometría de las láminas que se apilan. El primer grupo se denomina H/H, ya que las dos láminas son pseudo-hexagonales (H). El segundo grupo se denomina H/Q, ya que alternan láminas pseudo-hexagonales con láminas pseudo-tetraonales (Q). Los compuestos estudiados en este trabajo pertenecen a este segundo grupo.

Los compuestos pertenecientes al grupo de las estructuras moduladas compuestas laminares H/Q pueden ser formulados como $(AX)_{1+\delta}(B_{1+\varepsilon}X_2)_n$. Donde A=Sn, Sb, Bi, Pb, lantánido; B=Ti, V, Cr, Nb, Ta y X=S, Se; $(1+\delta) = 2a_H/a_Q =$ valor del desajuste, $n=1,2,3,\dots$; $\varepsilon =$ fracción de átomos en e posiciones intersticiales.

La estructura pseudo-tetraonal (Q) de las láminas AX, puede describirse como una capa de dos átomos de espesor de la estructura *tipo NaCl* a lo largo de la dirección $\langle 100 \rangle$, mientras que la estructura pseudo-hexagonal (H) de las láminas BX_2 , es una capa de tres átomos de espesor que mantiene la estructura del compuesto binario, bien de una estructura *tipo 2H-MoS₂* para B = Nb, Ta o similar a la del CdI₂ o lo que es equivalente, capas de tres átomos de espesor a lo largo de

una dirección $\langle 111 \rangle$ de una estructura *tipo NaCl* algo deformada, si B = Ti, V, Cr. Ambas subredes presentan al menos una dirección inconmensurable (Makovicky and Hyde 1992; Wiegers and Meerschaut 1992), lo que hace que sus estructuras presenten una gran complejidad. El interés cristalográfico de las estructuras moduladas es tal, que para su descripción y determinación se ha desarrollado la cristalografía de segunda generación en $3+n$ dimensiones surgiendo los grupos superespaciales (Smaalen 2007). Asimismo, la utilización de la microscopia electrónica de transmisión y técnicas asociadas en la determinación estructural de este tipo de compuestos, ha sido de gran interés y ayuda ya que permite detectar “reflexiones satélites” típicas de los mismos y de menor intensidad. Así, su utilización en el estudio de la fase prototipo ‘LaCrS₃’ permitió comprobar de manera directa que se trataba de un compuesto con estructura modulada compuesta inconmensurable de composición $\text{La}_{72}\text{Cr}_{60}\text{S}_{192} = 12x(\text{La}_6\text{Cr}_5\text{S}_{10}) = 12x[3x(2x\text{LaS})_{\text{Q}} + 5x(\text{CrS}_2)_{\text{H}}] = \text{La}_{1.20}\text{CrS}_{3.20} = (\text{LaS})_{1.20}\text{CrS}_2$ en el que se alternan capas de pirámides de base cuadrada {LaS₅} que comparten aristas; con capas de prismas {CrS₆} que comparten aristas (Kato et al. 1977; Otero-Díaz and Franco 1985).

Estas estructuras permiten la modulación de las propiedades según la naturaleza química y la secuencia de apilamiento de las capas lo que podría servir para diseñar materiales y optimizar sus propiedades físicas y químicas de un modo controlado.

Los calcogenuros binarios que constiuyen las piezas de construcción de estas estructuras complejas presentan propiedades interesantes que en principio podrían ser aprovechadas para el desarrollo de nuevos materiales funcionales. Por ejemplo, algunos de los calcogenuros que forman la capa AX son fotoconductores (PbX, Bi₂X₃), otros con $\text{M}=\text{Ln}^{3+}$ presentan comportamiento metálico ($\text{Ln}^{3+}(\text{e}^-)\text{S}$), mientras que EuS, SmS, YbS son semiconductores Ln^{2+}S . Además, para los elementos lantánidos, existe la posibilidad de que la lámina LnX presente fenómenos cooperativos demagnetismo. Por otro lado, los calcogenuros que componen la capa BX_2 son metálicos o semiconductores con un *gap* pequeño y en algunos casos presentan superconductividad tipo II a baja temperatura, como por ejemplo 2H-NbS₂ (T_c = 6.3 K), 2H-TaS₂ (T_c = 0.65 K), 2H-NbSe₂ (T_c = 7.2 K), 2H-TaSe₂ (T_c = 0.15 K).

En este sentido, se han descrito las propiedades superconductoras de algunos compuesto con modulación laminar (siempre con apilamiento tipo 2H), T_c entre 0.8 y 5.3 K (Wiegers and Meerschaut 1992; Rouxel et al. 1995; Oviedo et al. 1998). Además, debido al débil enlace interlaminar muchos de estos materiales son lubricantes sólidos que además tienen buena estabilidad térmica. Por otro lado, hay que destacar que los seleniuros y telururos basados en Sb y

Bi se han empleado durante los últimos treinta años en dispositivos que precisen materiales termoeléctricos (Tritt et al. 2006, 2008).

Una de las más recientes aplicaciones de este tipo de materiales, ha sido su empleo como precursores para la obtención de materiales 2D, así Molina-Mendoza et al. han utilizado el mineral frankeita para obtener un material 2D con un bandgap $<0.7\mu\text{eV}$ y conductividad tipo pmy estable en condiciones ambientales, con potenciales aplicaciones tecnológicas (Molina-Mendoza et al. 2017)

Por su interés cristalográfico y de las propiedades, este tipo de compuestos ya han sido motivo de estudio en nuestro grupo de investigación (Gomez-Herrero et al. 2000, 2001, 2015; Landa-Canovas et al. 2001). En este capítulo se describe la síntesis y caracterización estructural y microestructural de nuevas fases conestructuras compuesta no concordante presentes en los sistemas Bi/Nd-Cr-S y Pb/Nd-NbSe.

6.1. Sistema Bi/Nd-Cr-S.

La composición nominal $\text{Bi}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_5$ correspondería a una muestra conestructura compuesta no concordante en el que se alternan una capa Q y 2H. No tenemos conocimiento de que este tipo de compuestos haya sido descrito para los compuestos que contienen cromo, pues sólo se han encontrado en la bibliografía estructuras monocapa, en la que se alternan una capa Q y otra H. Por ejemplo, en el año 1992, Lafond y sus colaboradores determinaron la estructura cristalina de una fase con estructura laminar no concordante en el sistema Bi-Cr-S. A partir de los datos de difracción de rayos X de monocristal se resolvió la estructura del $(\text{BiS})_{1.24}\text{CrS}_2$ (Lafond et al. 1992). Esta estructura fue descrita como un compuesto con estructura laminar compuesta de tipo H/Q. En la estructura propuesta se alternan láminas H de octaedros $\{\text{CrS}_6\}$ y láminas (Q) de pirámides de base cuadrada $\{\text{BiS}_5\}$. En este caso, ambas subredes presentan simetría monoclinica ($a_Q = 0.5582(4) \text{ nm}$; $b_Q = 0.5899(3) \text{ nm}$; $c_Q = 1.0975(5) \text{ nm}$; $\alpha_Q = 95.31(4)^\circ$; $a_H = 0.34705(8) \text{ nm}$; $b_H = 0.5904(1) \text{ nm}$; $c_H = 1.0985(3) \text{ nm}$; $\alpha_H = 95.36(2)^\circ$) y grupo espacial C2/m (Nº 12). En dicho estudio, se propone que el Bi^{3+} se encuentra coordinado a dos iones S^{2-} adicionales de los octaedros adyacentes $\{\text{BiS}_{5+2}\}$. Asimismo estos investigadores han postulado la existencia de $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ y un acoplamiento ferromagnético en la subred de dicho catión. Más recientemente, Gómez-Herrero et al, han descrito una fase en este sistema de composición $(\text{BiS})_{1.19}(\text{Bi}_{1/3}\text{Cr}_2\text{S}_4)$ cuya estructura consiste en el intercrecimiento de una doble capa H CrS_2 con **estructura tipo CdCl_2** y láminas Q de composición BiS de átomos de espesor y una estructura **tipo NaCl** . Entre las capas CrS_2 existe un gap de Vander Waals que es ocupado por átomos de bismuto.

A continuación se presenta el estudio resultante de la sustitución de parte del bismuto de la subred Q por neodimio.

Síntesis

La síntesis se realizó a partir de los elementos Nd (99+, Aldrich), Cr (99+,Aldrich) S (99.999%, American Smelting and Refining Co.) y bismutinita (Bi_2S_3). La bismutinita se sintetizó en corriente de H_2S (10%)/Ar (Praxair, 99.999%) a partir del $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (98%, Sigma-Aldrich).

Para la síntesis de la muestra se utilizó el método de las ampollas selladas. Para ello la mezcla de las cantidades estequiométricas de los precursores para la composición nominal $\text{Bi}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_5$, más un 10% en el caso del azufre, se homogeneizó en un mortero de ágata y se introdujo en una ampolla de cuarzo evacuada a vacío ($P=2.5 \cdot 10^{-5}$ torr). Una vez sellada la ampolla de longitud 16.5cm y diámetro interno 1cm, se introdujo en un horno tubular y se sometió a varios tratamientos térmicos. Se utilizaron rampas de subida de 2 K/min para favorecer la reacción del azufre en estado líquido (pto fus.: 392 K; pto. eb.: 718 K (Haynes 2013)) con el resto de elementos y evitar cambios bruscos de presión que pueden conducir a la rotura de la ampolla. En primer lugar se trató la muestra durante 2 h a 773 K; y a continuación se aumentó hasta 1273 K, realizándose varios tratamientos a esta temperatura siendo el tiempo total de síntesis de 18 días.

Resultados y discusión

La exploración de la muestra mediante microscopía electrónica de barrido, permite identificar partículas con dos tipos de morfología presentes en la muestra: placas y cristales aciculares. Mediante análisis XEDS cualitativo se han identificado las placas (figura 6.2a) como el calcogenuro cuaternario; de tamaño entre 5 y 50 μm , y los cristales aciculares (figura 6.2b) como Cr_2S_3 .

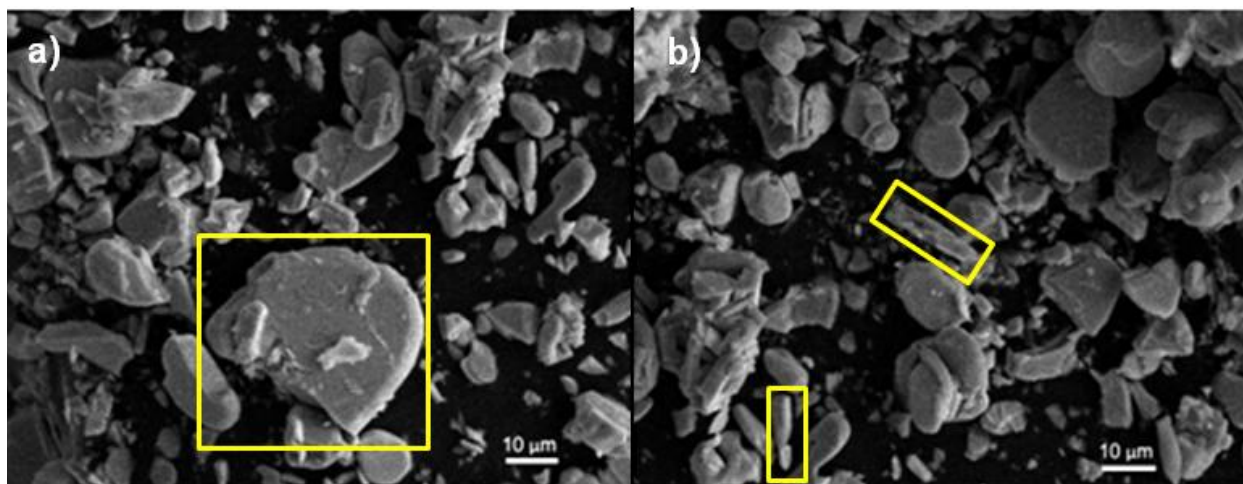


Figura 6. 2. Micrografías SEM de la muestra de composición nominal $\text{Bi}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_5$ **a)** Placas con morfología laminar correspondiente a un sulfuro cuaternario **b)** Cristales aciculares de Cr_2S_3

A pesar de la heterogeneidad de la muestra, la microscopía electrónica y las técnicas asociadas permiten el estudio local de monocristales, por lo que se pueden obtener datos estructurales de las distintas fases presentes en la misma.

Tabla 6. 1. Comparación de la composición experimental determinada para los cristales laminares y la del compuesto $(\text{BiS})_{1.24}\text{CrS}_2$.

Fase	Elemento (% atómico)			
	Bi (L)	Nd(L)	Cr(K)	S (K)
$(\text{Bi}_{0.39}\text{Nd}_{0.61}\text{S})_{1.24}\text{CrS}_2$	9	14	19	58
$(\text{BiS})_{1.24}\text{CrS}_2$	23		18	59

El análisis elemental mediante XEDS de la fase cuaternaria no es sencillo, debido al solapamiento de la señal S_K (2.306 KeV) con la Bi_M (2.419 KeV) y el solapamiento parcial de las señales $\text{Nd}_{L\alpha}$ (5.228 KeV) con el $\text{Cr}_{K\alpha}$ (5.410 KeV). El análisis semicuantitativo realizado sobre 7 cristales de la fase cuaternaria proporciona una composición promedio $(\text{Bi}_{0.39}\text{Nd}_{0.61}\text{S})_{1.24}\text{CrS}_2$. Si utilizamos como referencia la composición nominal de la fase de Lafond $[(\text{BiS})_{1.24}\text{CrS}_2]$ y la comparamos con la obtenida experimentalmente (Tabla 6.1) observamos que los valores presentan buena correspondencia. El porcentaje atómico del bismuto más neodimio es del 23% y se corresponde con el porcentaje de bismuto de la fase de Lafond. Estos datos sugieren que la cantidad de neodimio en las capas Q es superior a la cantidad de bismuto, teniendo en cuenta que se partía de un 50% de cada uno de ellos en la composición nominal preparada.

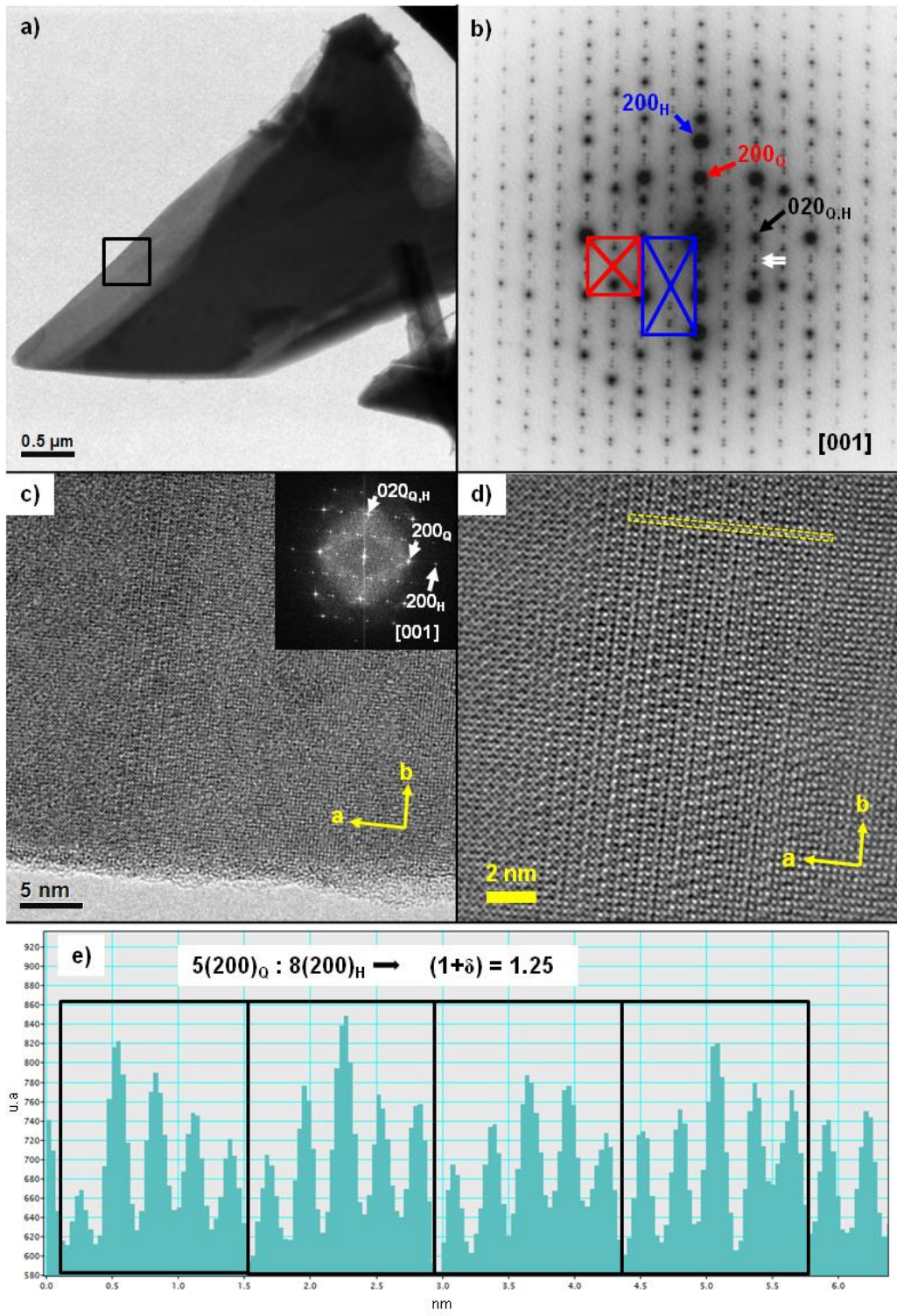


Figura 6. **3.a)** Imagen TEM de baja magnificación de un cristal de la fase $(\text{Bi}_{0.39}\text{Nd}_{0.61}\text{S})_{1.24}\text{CrS}_2$. **b)** SAEDP del área encuadrada en negro del cristal en a) orientado a lo largo del eje de zona $[001]$ mostrando dos subredes de máximos de difracción. Se han señalado las celdillas unidad de las dos subredes centradas en azul la H y en rojo la Q. Las flechas blancas señalan máximos de difracción originados por la modulación incommensurable entre las dos subceldas **c)** Imagen TEM tomada con el haz de electrones a lo largo de la dirección $[001]$, en la parte superior derecha se ha insertado el diagrama de difracción digital de la imagen **d)** Imagen HRTEM tomada con el haz de electrones a lo largo de la dirección $[001]$, el rectángulo amarillo punteado en horizontal indica la dirección (a) a lo largo de la cual se ha obtenido el perfil de intensidades mostrado en **e)**

El análisis mediante TEM, ha permitido confirmar que los cristales con morfología de placa (fig 6.3a) presentan una estructura modulada compuesta. Este tipo de estructuras laminares presentan una marcada orientación preferencial próxima al eje de zona [001], que es la dirección del apilamiento. En la figura 6.3b se muestra un diagrama SAED típico de estos compuestos de no concordancia, que se puede interpretar como formado por la suma dos subredes de máximos dedifracción: una la celda pseudo-cuadrada Q, marcada en rojo, y la otra es la celda orto-hexagonal H representada en azul. La reflexión (020) es coincidente para ambas subredes ya que la dirección [010] de la estructura es la dirección conmensurable o de coincidencia. Sin embargo, las reflexiones $(200)_Q$ y $(200)_H$ aparecen por separado, ya que la dirección [100] corresponde a la dirección de “*misfit*” o no concordancia. El SAEDP presenta una gran complejidad debido al elevado número de reflexiones presentes. Según su intensidad se pueden distinguir dos conjuntos de máximos (figura 6.3b): los máximos más intensos corresponden a las reflexiones de las dos subredes Q y H, y el segundo conjunto de menor intensidad correspondiente a las reflexiones satélite debidas a la modulación no periódica (indicadas por flechas blancas) entre ambas subredes. A partir de las reflexiones satélite se deduce una celda de coincidencia de aproximadamente $5Q \sim 8H$, estimándose a partir de este periodo de coincidencia que el valor del desajuste será próximo a ~ 1.25 .

A partir de los diagramas SAED de los cristales en la orientación del haz de electrones paralelo al eje de zona [001] (fig. 6.3b) se han podido determinar los siguientes parámetros de red para ambas subceldas: $a_Q = 0.55(1)$ nm; $a_H = 0.34(1)$ nm; $b = 0.59(1)$ nm. Los valores de los parámetros en la dirección inconmensurable permite calcular el parámetro de desajuste entre las dos subredes: $(1+\delta) = 2a_H/a_Q = 1.24$, muy próximo al determinado a partir de las reflexiones satélite.

Las micrografías HRTEM de estas fases son complejas y en ocasiones difíciles de interpretar ya que el contraste puede estar dominado por una u otra subred en función de la orientación local del cristal, de su espesor y del valor de desenfoque de la lente objetivo entre otros factores. Se ha estudiado, en este caso, la región recuadrada en negro en el cristal representado en la figura 6.3a. Como se puede observar, el contraste de esa imagen (figura 6.3c) procede de la suma de las contribuciones de la subred Q, la subred H y de sus modulaciones, como refleja el diagrama de difracción óptica de dicha imagen (figura 6.3c). En la imagen de alta resolución de la fig. 6.3d) (filtrada con un filtro tipo Wiener) se ha obtenido el perfil de intensidades a lo largo de la dirección de no coincidencia que se muestra en la figura 6.3e. En esta figura se pueden identificar los espaciados de la subcelda Q (que es la que domina el contraste de la micrografía) con una periodicidad total que corresponde a 5 veces el espaciado 200_Q , obteniéndose la celda de

coincidencia 5Q:8H, que corresponde a un valor de $(1+\delta)$ de 1.25, muy similar al obtenido a partir de los diagramas de SAED.

Debido a la orientación preferencial de los cristales; para poder estudiar la dirección del apilamiento; se ha aprovechado su tendencia a curvarse en los bordes. Para su estudio se ha empleado un microscopio electrónico de transmisión con corrección de aberración de la lente condensadora. En la figura 6.4a se muestra una micrografía HAADF-STEM a bajos aumentos de un cristal, en el que se señala con una flecha la zona curvada donde se puede estudiar la periodicidad de las dos subredes a lo largo del eje c de la estructura. Junto a la imagen del cristal se muestra su espectro de energías dispersadas de rayos X (figura 6.4b), en la que se identifican los elementos Nd, Bi, Cr y S presentes en el cristal.

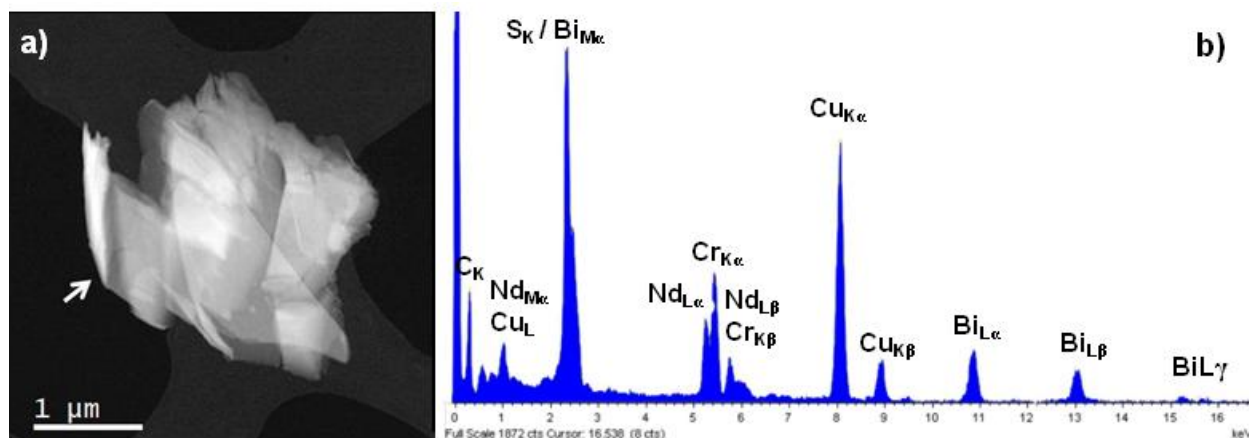


Figura 6. 4.a) Imagen HAADF-STEM de baja magnificación de un cristal del compuesto $(\text{Bi}_{0.39}\text{Nd}_{0.61}\text{S})_{1.24}\text{CrS}_2$. La flecha blanca señala la zona curvada del cristal. **b)** Espectro XEDS de dicho cristal, en el que se distinguen las señales correspondientes al Nd, Bi, Cr y S.

En la figura 6.5 se muestran las imágenes STEM en las orientaciones $[310]_H$ y $[110]_Q$, que a pesar de no ser principales, permiten observar con claridad la secuencia de apilamiento tanto en las imágenes BF (6.5a y b) y con más detalle en las HAADF (6.5c y d). Así, en las imágenes BF de las dos orientaciones (6.5a y b), se mide un espaciado de 1.1 nm que es compatible únicamente con la secuencia de apilamiento $\cdots\text{QH},\text{QH}\cdots$. Este apilamiento de las láminas es mucho más evidente en las imágenes HAADF-STEM, así en la imagen correspondiente a la orientación $[310]_H$ de la subred H (figura 6.5c) se observa la alternancia de las capas en las que sólo en la H se resuelve la estructura atómica con el Cr en el centro señalado por la flecha azul y a sus lados en forma de puntos alargados los S, formando la capa CrS_2 . La capa Q al no estar orientada no resuelve su estructura atómica pero su contraste más brillante es debido a la presencia en esa capa de Bi/Nd. Esa capa Q sin embargo sí que se resuelve en el caso de la imagen HAADF-STEM en la

orientación $[110]_Q$ (fig. 6.5d), donde las columnas de átomos Bi/Nd presentan un contraste intenso en forma de puntos alineados en zig-zag en la dirección 1-10, entre los que se identifican puntos de menor intensidad correspondientes a las columnas atómicas de los aniones S. En este caso es la celda H la que no se resuelve, observándose en vez de puntos definidos una línea de mayor intensidad correspondiente al Cr.

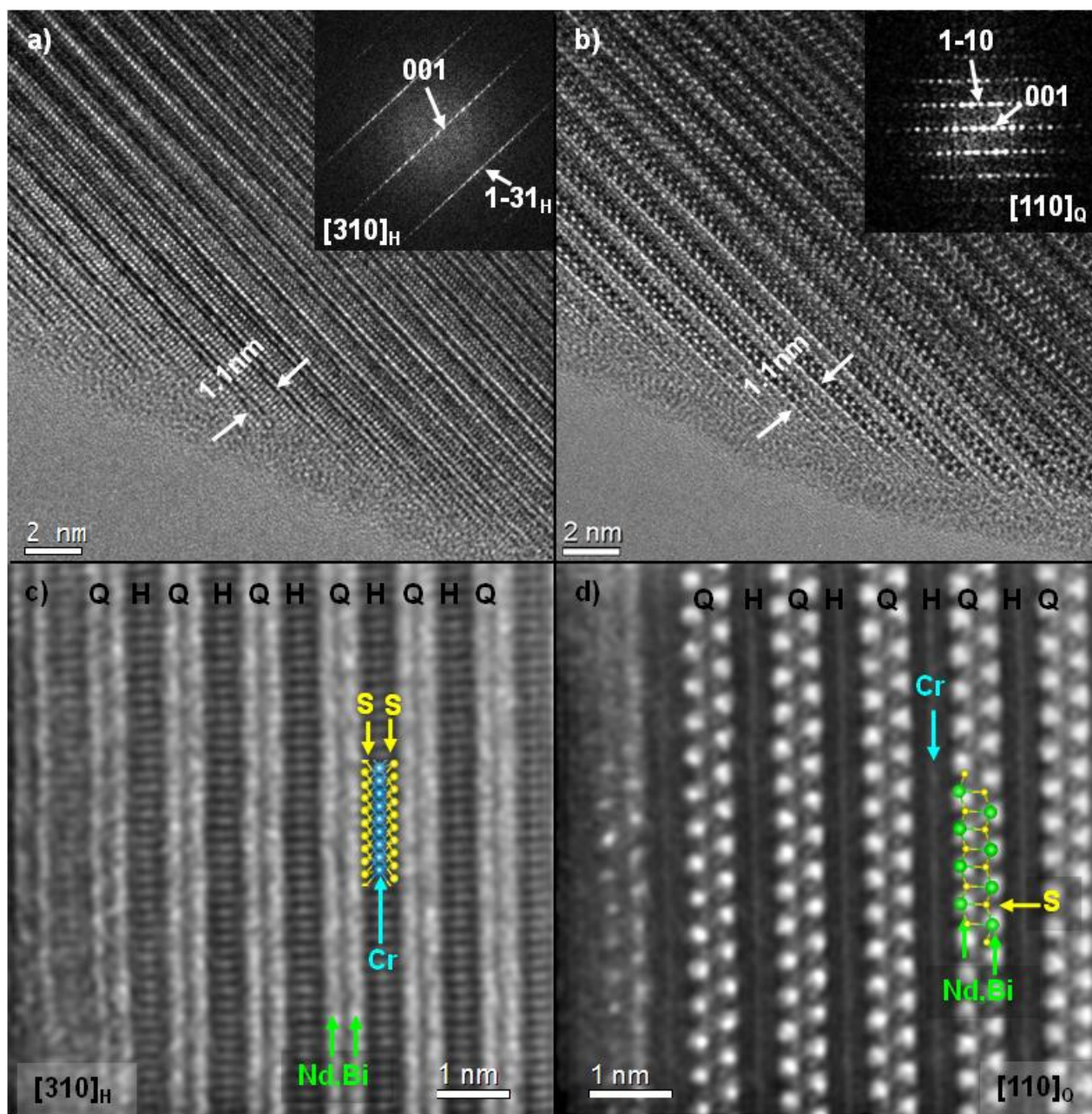


Figura 6. 5. a) Imagen BF en modo STEM de un cristal en el eje de zona $[310]_H$ b) Imagen BF en modo STEM de un cristal en el eje de zona $[110]_Q$, c) Imagen HAADF- STEM de un cristal en el eje de zona $[310]_H$ d) Imagen HAADF- STEM de un cristal en el eje de zona $[110]_Q$

El hecho de que no se aprecien diferencias de contraste acusadas en los puntos brillantes de las capas Q sugiere que no hay orden Bi y Nd, encontrándose distribuidos al azar en las columnas de

átomos. Esta situación se confirma mediante imágenes HAADF-STEM combinadas con espectroscopía EELS. Así, en la imagen HAADF-STEM en la orientación $[110]_Q$ (figura 6.6), el mapa EELS a partir del borde del cromo; $Cr_L = 575$ eV; proporciona una imagen con elevada intensidad en las zonas correspondientes a las capas H nos indica que el cromo se encuentra en los octaedros $\{CrS_6\}$. En el mapa obtenido a partir del borde del neodimio; $Nd_M = 978$ eV, se observa un contraste uniforme en las columnas de la capa Q, sugiriendo que no hay una posición preferente que ocupe dicho átomo y por tanto debe encontrarse desordenado con el Bi.

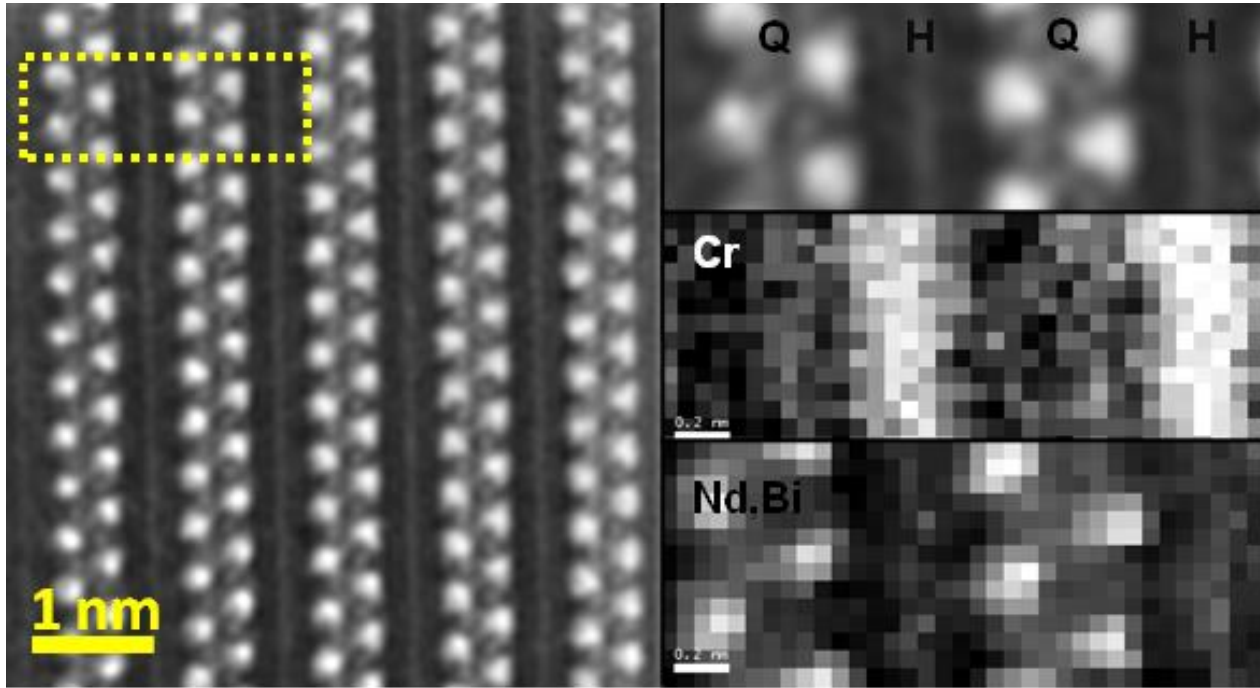


Figura 6. 6. Imagen experimental HAADF-STEM de un cristal $(Bi_{0.39}Nd_{0.61}S)_{1.24}CrS_2$ en el eje de zona $[110]_Q$. A la derecha se muestra el área de la imagen encuadrada en la que se ha extraído los mapas de EELS de Cr y Nd.

De estas observaciones se deduce que se ha obtenido una nueva fase con estructura modulada compuesta análoga al $(BiS)_{1.24}CrS_2$ (Lafond et al. 1992) en la que el neodimio sustituye de forma parcial y desordenada al bismuto en las capas Q.

Utilizando como modelo estructural la fase $(BiS)_{1.24}CrS_2$ y teniendo en cuenta los parámetros determinados para la nueva fase mediante difracción de electrones, se ha realizado un ajuste del perfil de los datos obtenidos mediante difracción de rayos X de polvo. Como se puede apreciar en el difractograma (figura 6.7), hay dos dificultades a la hora de asignar los máximos. La primera, la presencia de la fase secundaria identificada como Cr_2S_3 (G.E. R-3) y por otra parte la acusada orientación preferencial de la muestra que da lugar a un predominio de los máximos (00ℓ) para la fase con estructura modulada compuesta.

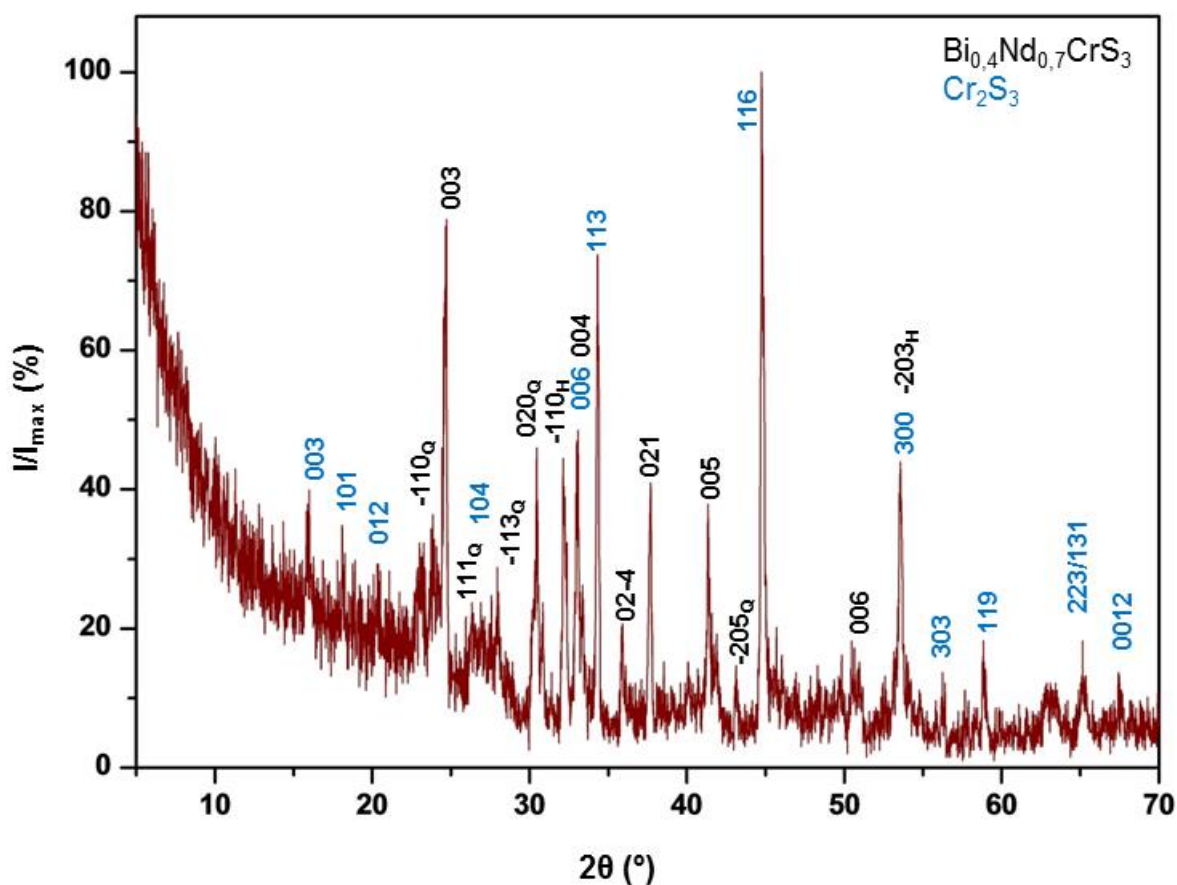


Figura 6. 7. Difractograma experimental de rayos X de polvo. En azul se indexan los máximos correspondientes a la fase Cr_2S_3 y en negro los correspondientes a la fase con estructura modulada no concordante de composición $(\text{Bi}_{0.39}\text{Nd}_{0.61}\text{S})_{1.24}\text{CrS}_2$.

El ajuste de perfil del difractograma de rayos X de polvo se ha realizado teniendo en cuenta tres estructuras: la del Cr_2S_3 , la subred H y la subred Q de la estructura modulada compuesta. La asignación de índices se recoge en la tabla 6.2., obteniéndose los parámetros para la celda unidad de la estructura modulada compuesta tomando como grupo espacial el de la estructura $(\text{BiS})_{1.24}\text{CrS}_2$ (G. E. C2/m) recogidos en la tabla 6.3.

III: Resultados y discusión

Tabla 6. 2. Asignación de los máximos de difracción correspondientes a las subredes Q y H de la fase $(\text{Bi}_{0.39}\text{Nd}_{0.61}\text{S})_{1.24}\text{CrS}_2$ y los de la fase secundaria Cr_2S_3 .

No.	2 θ (°)	d (nm)	I (%)	Subred H (G.E: C2/m)	Subred Q (G.E.: C2/m)	Cr ₂ S ₃ (G.E.: R-3)
1	15.9093	0.557078	11.59	002	002	003
2	18.2274	0.486720	26.32			101
3	20.3086	0.437288	9.19			012
4	22.9907	0.386845	14.3	110		
5	24.7093	0.360314	80.21	003	003	
6	26.9415	0.330947	20.24	111		
7	27.5470	0.323809	24.69			104
8	27.9817	0.318876	17.52	11-3		
9	30.4290	0.293765	38.85	02-2	02-2	
10	30.8394	0.289948	18.02	02-1	02-1	110
11	32.1757	0.278205	42.38	02-3	02-3	006
12	33.0347	0.271165	45.8	020	020	
13	34.3094	0.261377	82.96	11-4	11-3	113
14	35.866	0.250382	16.44	02-4	02-4	
15	37.6768	0.238754	40.52	021	021	
16	41.3374	0.218418	39.04	02-5	02-5	
17	41.9362	0.215437	11	005	005	
18	43.0956	0.209906	8.24	022	022/113	
19	44.7740	0.202420	100	22-2		116
20	49.7644	0.183228	7.43	023	023	
21	50.5070	0.180707	9.36		114	
22	53.5671	0.171083	45.29	130	13-3	300
23	56.2931	0.163428	6.13			303
24	58.8238	0.156987	14.92		203	119
25	62.8739	0.147814	7.45	132	22-3	
26	65.2367	0.143020	7.79		22-4	223/131
27	67.5512	0.138558	5.96	04-6	04-6	0012

Tabla 6. 3. Parámetros reticulares refinados de las subceldas Q y H a partir de los datos de difracción de rayos X de polvo

G.E.	Subred	a (nm)	b (nm)	c (nm)	α (°)	V (nm ³)
C2/m	Q ((Nd,Bi)S)	0.5581(4)	0.5900(4)	1.094(1)	95.37(9)	0.3588(6)
(eje único a)	H (CrS ₂)	0.3486(3)	0.5903(4)	1.0938(9)	95.30(8)	0.2241(3)
Valor de desajuste (1+ δ)=2a _H /a _Q				1,24		

Al comparar los valores determinados para los parámetros de celda de la fase $(\text{Bi}_{0.39}\text{Nd}_{0.61}\text{S})_{1.24}\text{CrS}_2$ con los de la estructura $\text{BiS}_{1.24}\text{CrS}_2$ (tabla 6.4) observamos que mientras que los parámetros de la capa H conducen a un volumen de celda prácticamente idéntico, en la capa Q se produce una contracción del volumen como consecuencia de la sustitución de Bi por Nd, dado que el radio iónico del Bi^{3+} es 0.103 nm(N.C. VI) y para el del Nd^{3+} es 0.0983nm (N.C. VI) (Shannon 1976).

Tabla 6. 4. Comparación de los parámetros estructurales de las nueva fase modulada $(\text{Bi}_{0.39}\text{Nd}_{0.61}\text{S})_{1.24}\text{CrS}_2$ y la isoestructural $\text{BiS}_{1.24}\text{CrS}_2$

Parámetro	$(\text{Bi}_{0.39}\text{Nd}_{0.61}\text{S})_{1.24}\text{CrS}_2$	$\text{BiS}_{1.24}\text{CrS}_2$
$a_Q(\text{nm})$	0.5581(4)	0.5582(4)
$b_Q(\text{nm})$	0.5900(4)	0.5899(3)
$c_Q(\text{nm})$	1.094(1)	1.0975(5)
$\alpha_Q(^{\circ})$	95.37(9)	95.31(4)
$V_Q(\text{nm}^3)$	0.358(5)	0.415(7)
$a_H(\text{nm})$	0.3486(3)	0.34705(8)
$b_H(\text{nm})$	0.5903(4)	0.5904(1)
$c_H(\text{nm})$	1.0938(9)	1.0985(3)
$\alpha_H(^{\circ})$	95.30(8)	95.36(2)
$V_H(\text{nm}^3)$	0.224(1)	0.224(1)
$1+\delta$	1.24	1.24

Con todos estos datos, se propone como modelo estructural para la nueva fase una estructura modulada laminar compuesta de tipo H/Q de composición $(\text{Bi}_{0.39}\text{Nd}_{0.61}\text{S})_{1.24}\text{CrS}_2$ (figura 6.8). Las láminas H están compuestas de octaedros $\{\text{CrS}_6\}$ (en morado) que comparten aristas y las Q de pirámides de base cuadrada $\{\text{Bi,NdS}_5\}$ (en azul) que también comparten aristas. En este caso ambas subredes presentan simetría monoclinica (G.E.: $C2/m$; $a_Q = 0.5581(4)$ nm; $b_Q = 0.5900(4)$ nm, $c_Q = 1.094(1)$ nm, $\alpha_Q=95.37(9)^{\circ}$, $a_H = 0.3486(3)$ nm; $b_H = 0.5903(4)$ nm, $c_H=1.0938(9)\text{nm}$, $\alpha_H = 95.30(8)^{\circ}$, $(1+\delta) = 1.24$).

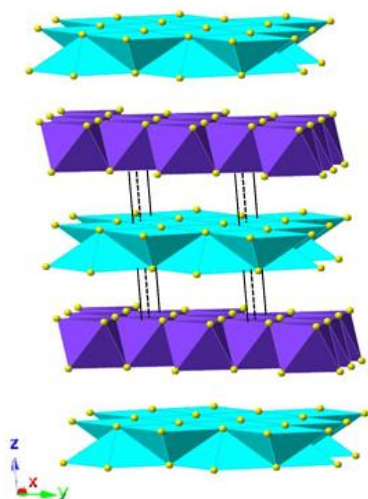


Figura 6. 8. Modelo estructural de la fase $(\text{Bi}_{0.39}\text{Nd}_{0.61}\text{S})_{1.24}\text{CrS}_2$. En azul se representa la subred Q compuesta de pirámides de base cuadrada $\{(\text{Bi}, \text{Nd}) \text{S}_5\}$ y en morado la subred H de octaedros $\{\text{CrS}_6\}$.

Resumen y conclusiones

En las síntesis de la muestra de composición estequiométrica $\text{Bi}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_5$, se ha observado la formación de una fase cuaternaria, de composición $(\text{Bi}_{0.39}\text{Nd}_{0.61}\text{S})_{1.24}\text{CrS}_2$, según los análisis XEDS, y la segregación de una fase secundaria correspondiente al Cr_2S_3 . Los cristales de la fase cuaternaria se han identificado mediante microscopía electrónica de transmisión como una fase modulada laminar compuesta con apilamiento del tipo QH. Los parámetros determinados para las dos subredes son: $a_Q = 0.5581(4)$ nm; $b_Q = 0.5900(4)$ nm, $c_Q = 1.094(1)$ nm, $\alpha_Q = 95.37(9)^\circ$, $a_H = 0.3486(3)$ nm; $b_H = 0.5903(4)$ nm, $c_H = 1.0938(9)$ nm, $\alpha_H = 95.30(8)^\circ$ y un parámetro de desajuste $(1+\delta) = 1.24$. Los resultados obtenidos por microscopía electrónica de transmisión permiten afirmar que esta fase se compone de capas alternas de pirámides de base cuadrada $\{\text{Bi}, \text{Nd}\}\text{S}_5$ (subred Q) y octaedros $\{\text{CrS}_6\}$ (subred H); de 2 y 3 átomos de espesor respectivamente. Los SAEDP's recogidos a largo de la dirección del apilamiento indican que se trata de una estructura modulada compuesta inconmensurable a lo largo de a . Además, las imágenes HAADF-STEM combinadas con la espectroscopía EELS confirman desorden entre el bismuto y el neodimio se en la subred Q. La sustitución de Nd por Bi de forma desordenada en dicha capa se refleja en la contracción de volumen de la subcelda Q respecto a la fase $\text{BiS}_{1.24}\text{CrS}_2$.

6.2. Sistema Pb/Nd-Nb-Se.

Las estructuras moduladas compuestas del sistema Pb-Nb-Se se empezaron a estudiar en la década de los 90 (Auriel et al. 1992, 1993b; Oosawa et al. 1992). Entre los primeros compuestos publicados se encuentra el $(\text{PbSe})_{1.12}(\text{NbSe}_2)_2$ [subestructura (PbSe) G.E. : $C2/m$; $a = 0.6143(4)$ nm, $b = 0.601(1)$ nm, $c = 3.749(1)$ nm, $\alpha = 93.08(1)^\circ$; subestructura (NbSe_2)

G.E. : C2/m ; $a = 0.3429(2)$ nm, $b = 0.6011(2)$ nm, $c = 3.752(2)$ nm, $\alpha = 93.06(4)^\circ$, $(1+\delta) = 1.12$; en el que la secuencia de apilamiento es; capa Q (PbSe) - capa H (NbSe₂) – capa H (NbSe₂). Las láminas Q están formadas por pirámides de base cuadrada {PbSe₅} que comparten aristas (2 átomos de espesor), mientras que las láminas H se componen de prismas trigonales {NbSe₆} que comparten las aristas de las caras cuadrangulares (3 átomos de espesor). Por otro lado, los sistemas análogos al anterior para los lantánidos; (LnSe)_{1+δ}(NbSe₂)₂ también han sido estudiados (Roesky et al. 1993) siendo el compuesto prototipo el (LaSe)_{1.14}(NbSe₂)₂ [subestructura (LaSe) G.E. : C1 ; $a = 0.6019(1)$ nm, $b = 0.5998(3)$ nm, $c = 3.6540(7)$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 89.999^\circ$; subestructura (NbSe₂) G.E. : C222₁ ; $a = 0.34372(5)$ nm, $b = 0.6004(4)$ nm, $c = 3.6531(9)$ nm]. Más recientemente (Heideman et al. 2008) han sintetizado de forma sistemática por deposición química en fase vapor (CVD) nuevos miembros de la familia del [(PbSe)_{1,10}]_m[(NbSe₂)₂]_n donde $m=1-3$ y $n=1-5$.

Conviene destacar la importancia del tipo de apilamiento de las dos capas H adyacentes, ya que de él dependen las propiedades conductoras de los compuestos. Así, si los prismas de capas adyacentes se colocan de forma paralela, apilamiento *tipo 3R-NbS₂*, no se observan transiciones a superconductor; por ejemplo en el (PbS)_{1.14}(NbS₂)₂ (Auriel et al. 1993a), mientras que si los prismas de capas adyacentes se colocan de forma antiparalela, apilamiento *tipo 2H_a-NbX₂* (x=S,Se), como por ejemplo en (PbSe)_{1.12}(NbSe₂)₂ sí que se observa superconductividad (Auriel et al. 1992).

A continuación, y continuando con la sintemática del apartado anterior, se presenta el estudio de una muestra de composición nominal Pb_{0.5}Nd_{0.5}Nb₂Se₅ con el objetivo de sustituir parte del plomo de la subred Q por neodimio y analizar los efectos que dicha sustitución tiene sobre la estructura.

Síntesis

La síntesis de la muestra de composición nominal Pb_{0.5}Nd_{0.5}Nb₂Se₅ se realizó a partir de la mezcla estequiométrica de los elementos: Pb (99.999%, Aldrich), Nd (99+, Aldrich), Nb (99.8, Alfa Ventron) y Se (99.99%, Aldrich). Para la síntesis se eligió el método de las ampollas serradas a vacío. Para ello la mezcla de las cantidades necesarias de los elementos, más un 10% en exceso en el caso del selenio, se homogeneizó en un mortero de ágata y se introdujo en una ampolla de cuarzo en la que se hizo vacío ($P=2.5 \cdot 10^{-5}$ torr). Una vez sellada la ampolla de longitud 16.5 cm y diámetro interno 1 cm se introdujo en un horno tubular para su tratamiento térmico. Se utilizaron rampas de subida de 2 K/min, comenzando con un primer tratamiento a 773 K durante 2 h con el fin de que el selenio reaccionara totalmente sin pasar al estado vapor ya que su punto

de ebullición es de 957 K (Haynes 2015). Después se incrementó la temperatura hasta 1273 K, realizándose varios tratamientos a esta temperatura hasta alcanzar un tiempo total de reacción de 18 días.

Resultados y discusión

A partir de las observaciones de SEM se deduce que la muestra contiene cristales con dos tipos de morfología. Así, en la figura 6.9 se distinguen esos dos tipos de cristales. Por un lado cristales grandes y planos de tipo laminar (fig 6.9 a) y por otro cristales aciculares de longitudes comprendidas entre 50-70 μm y ancho de 1.6 μm (fig 6.9 b).

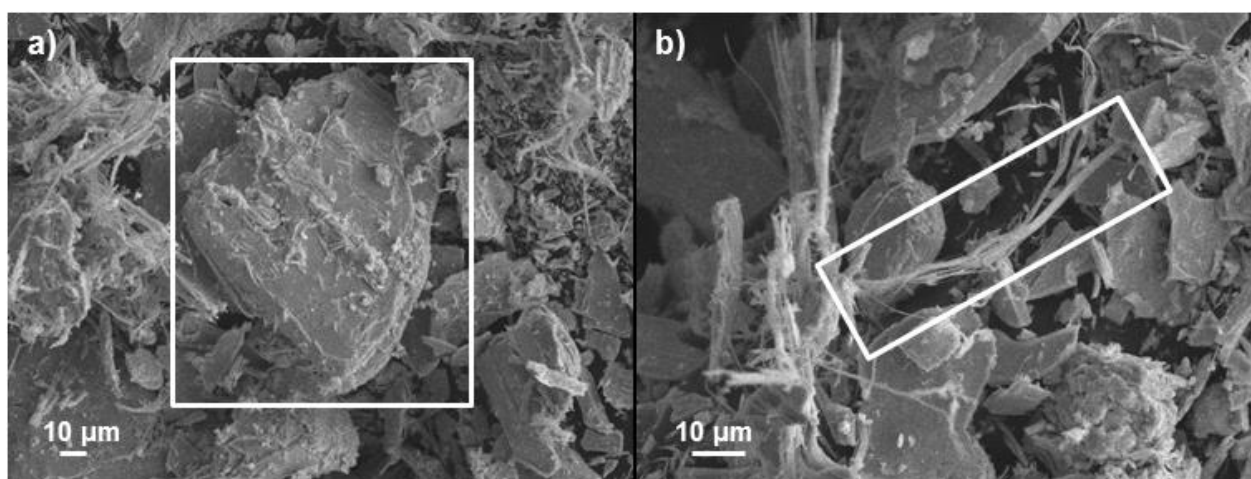


Figura 6. 9. Micrografías SEM de la muestra de composición nominal $\text{Pb}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Nb}_2\text{Se}_5$ mostrando cristales con dos tipos de morfología **a)** Cristales en forma de placa de una fase con estructura laminar. **b)** Fibras de NbSe_3 .

Los análisis composicionales semicuantitativos realizados mediante XEDS indican que los cristales con morfología de placa corresponden a un compuesto cuaternario Pb-Nd-Nb-Se, mientras que las fibras corresponden al compuesto binario NbSe_3 . Así pues, hemos focalizado nuestro estudio en los cristales que contienen los cuatro elementos de partida. El análisis XEDS sobre 11 cristales distintos proporciona una composición promedio para el compuesto correspondiente a la fórmula ' $\text{Pb}_{0.48}\text{Nd}_{0.48}\text{Nb}_{2.10}\text{Se}_5$ '. Nótese como esta composición semicuantitativa experimental se aproxima a los valores de fases similares (Tabla 6.5)

Tabla 6. 5. Comparación de la composición experimental y las bibliográficas.

	Elemento (% atómico)			
	Pb (M)	Ln (L)	Nb (K)	Se (K)
$\text{Pb}_{0.48}\text{Nd}_{0.48}\text{Nb}_{2.10}\text{Se}_5$	6	6	26	62
$\{(\text{PbSe})_{1.12}(\text{NbSe}_2)_2\}$	14		24	62
$\{(\text{LaSe})_{1.14}(\text{NbSe}_2)_2\}$		14	24	62

Las observaciones realizadas mediante TEM a bajos aumentos, muestran cristales con morfología laminar con curvatura en las aristas (figura 6.10a), similares a los encontrados para el $(\text{Bi}_{0.39}\text{Nd}_{0.61}\text{S})_{1.24}\text{CrS}_2$ descrito en el apartado anterior. El SAEDP obtenido en la parte plana del cristal (fig. 6.10b), cercano al eje de zona $[001]$ es característico de una estructura laminar no concordante y se puede interpretar por dos subredes de máximos de difracción principales (Q y H) y máximos satélites de menor intensidad (señalados con flechas blancas en la figura 6.10b) que aparecen a lo largo de la dirección de no concordancia a^* y que están originados por la mutua modulación de las dos subredes. En dicho diagrama, se indican los índices de Miller de las reflexiones más intensas de las dos subredes, (en rojo para la subred Q y en azul para la subred H). A partir de las reflexiones presentes en este tipo de diagramas se han podido determinar los parámetros de cada subcelda: $a_Q = 0.585(8) \text{ nm}$; $a_H = 0.337(3) \text{ nm}$; $b = 0.58(1) \text{ nm}$ y $\gamma = 90.8(1)^\circ$ y por tanto el valor de desajuste $(1+\delta) \sim 1.15$. La imagen HRTEM correspondiente a esta orientación (figura 6.10c) muestra un contraste complejo debido a la interacción de ambas subredes, pero si nos fijamos con detenimiento en una zona ampliada como la que se representa en la figura 6.10d podemos identificar una repetición de contraste con un valor aproximado a 2.2 nm que corresponde aproximadamente a 4 veces la celda Q o 7 veces la celda H, como se representa para cada una de las subredes en amarillo y verde respectivamente en la imagen de la figura 6.10 d, es decir una celda de coincidencia $4Q:7H$ que conduce a un valor $(1+\delta) \sim 1.15$.

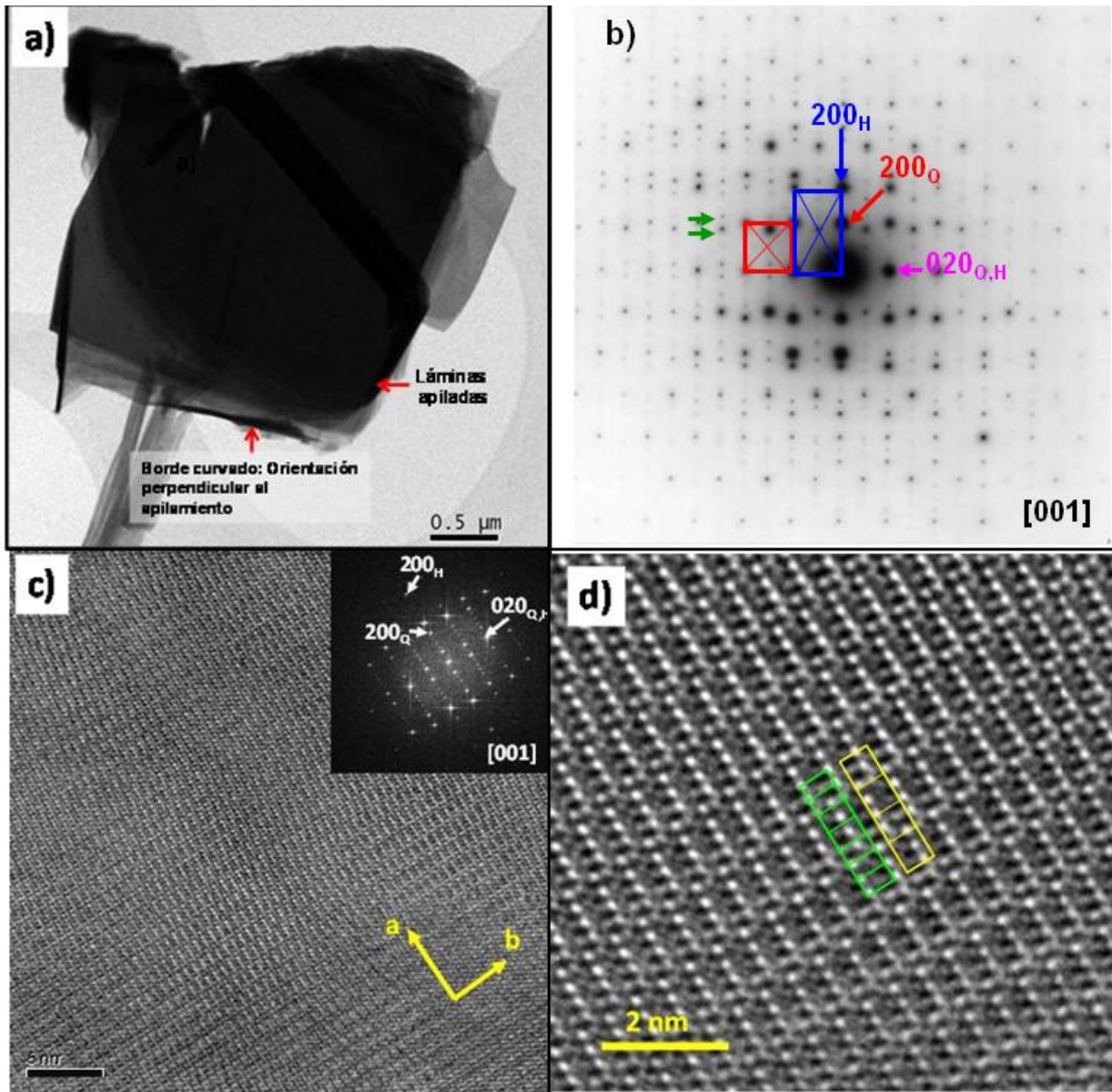


Figura 6. 10. a) Imagen TEM de baja magnificación de un cristal de la fase $[(\text{Pb}_{0.46}\text{Nd}_{0.47})\text{Se}]_{1.14}(\text{Nb}_{1.07}\text{Se}_2)_2$. **b)** Diagrama SAED del área encuadrada en negro del cristal en a) orientado a lo largo del eje de zona [001] mostrando dos subredes de máximos de difracción. Se han señalado las celdillas unidad de las dos subredes centradas en azul la H y en rojo la Q. Las flechas verdes señalan máximos de difracción originados por la modulación incommensurable entre las dos subceldas **c)** Imagen TEM tomada con el haz de electrones a lo largo de la dirección [001], en la parte superior derecha se ha insertado el diagrama de difracción digital de esa imagen **d)** Imagen HRTEM tomada con el haz de electrones a lo largo de la dirección [001], en amarillo y verde se han dibujado las subceldas 4Q y 7H que constituyen la celda de coincidencia.

En la figura 6.11 se presenta una imagen HRTEM de un cristal de la fase incommensurable en el que se muestra la secuencia del apilamiento. Esa micrografía en el eje de zona [100] nos permite ver la estructura de forma perpendicular a las direcciones incommensurables de las subredes. Se observa un apilamiento según la secuencia $\text{Q}[(\text{Pb},\text{Nd})\text{Se}]-\text{H}[\text{NbSe}_2]-\text{H}[\text{NbSe}_2]$. Si se analiza en detalle ese apilamiento, las capas H de una secuencia Q-H-H-Q se encuentran desplazadas $\frac{1}{2}$

indicando que la doble capa H en realidad adopta el apilamiento del polimorfo tipo 3R-NbSe₂, ya que en esa orientación en el politipo 2H_a-NbSe₂ no se produce ese desplazamiento. Además se observa que en el siguiente bloque Q-H-H-Q la doble capa H es una imagen especular del anterior, siendo el plano de reflexión la capa Q señalada por la flecha azul. Esta configuración conduce por tanto a una celda unidad 2x(QHHQ) de parámetro $c \sim 3.76$ nm.

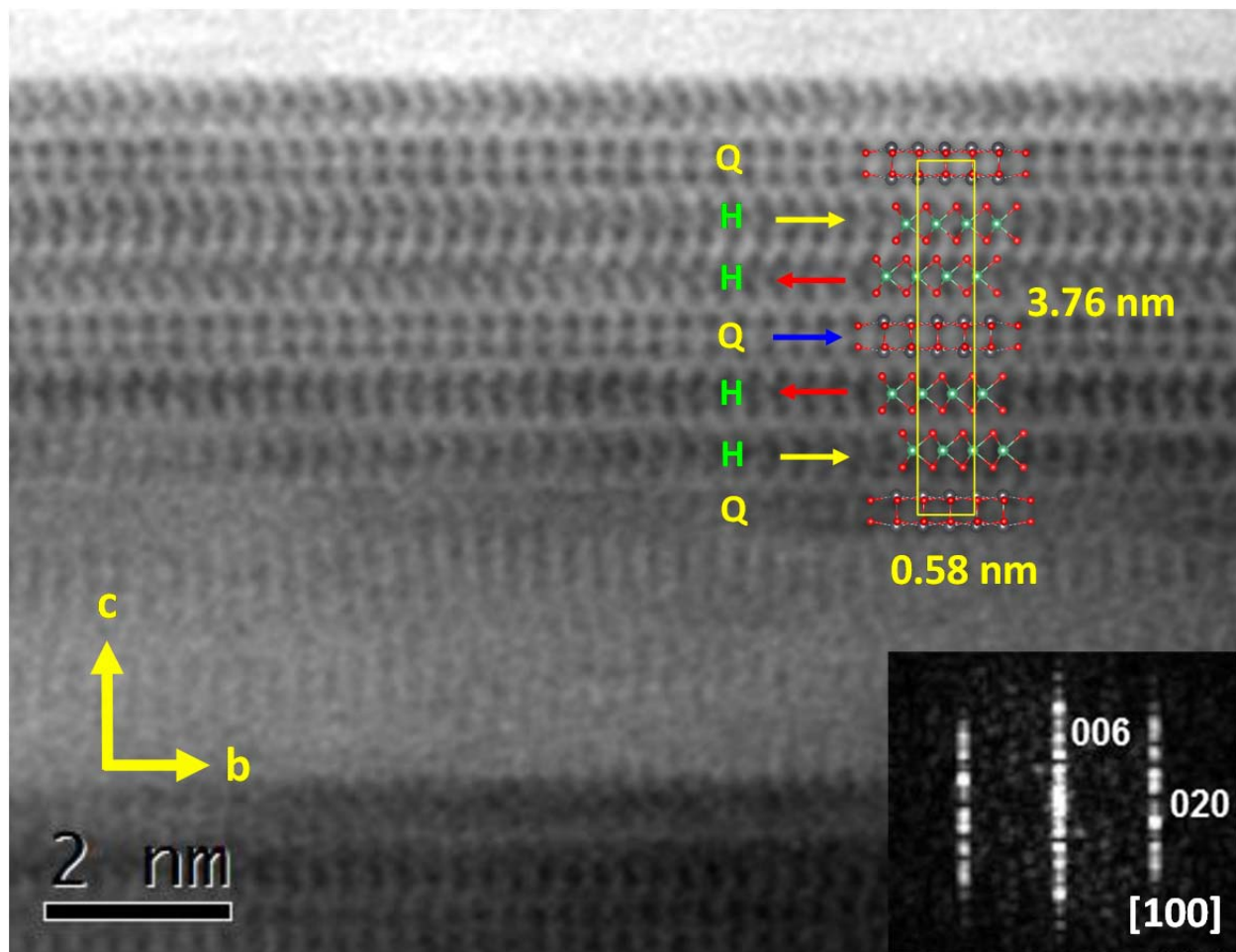


Figura 6. 11. Imagen de alta resolución, modo STEM-ABF paralela al eje de zona [100] en la que se puede observar el apilamiento. En amarillo se señala la celda unidad pseudo-tetragonal. Las flechas indican la orientación de las capas.

Asimismo, se han observado defectos extensos en los cristales. Uno de los más comunes es el desorden en el apilamiento de las subredes, así en la figura 6.12 podemos ver una imagen HRTEM de un cristal en la orientación [010] en la que en el borde del cristal se observa la secuencia de capas QHHQHH que origina la celda unidad (véase dos celdas consecutivas marcadas por las flechas rojas), mientras que en el interior del mismo esta secuencia deja de ser observable debido a esos defectos en el apilamiento. Esta situación queda claramente reflejada en el diagrama de difracción digital en el que se observan líneas casi continuas en la dirección de c^*

consecuencia del desorden a lo largo de esta dirección, confirmando que no se trata sólo de un cambio de contraste relacionado con el aumento de grosor del cristal.

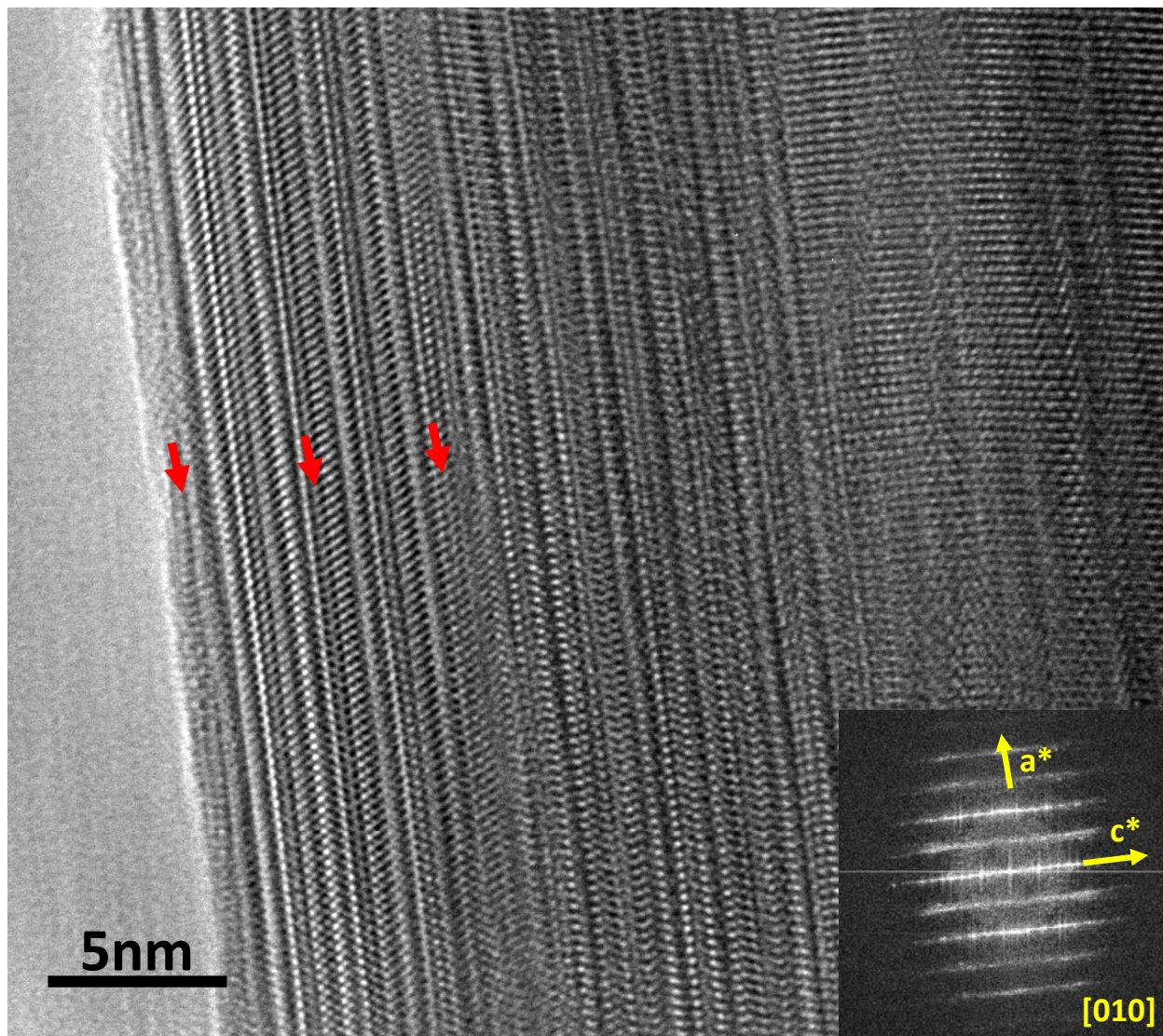
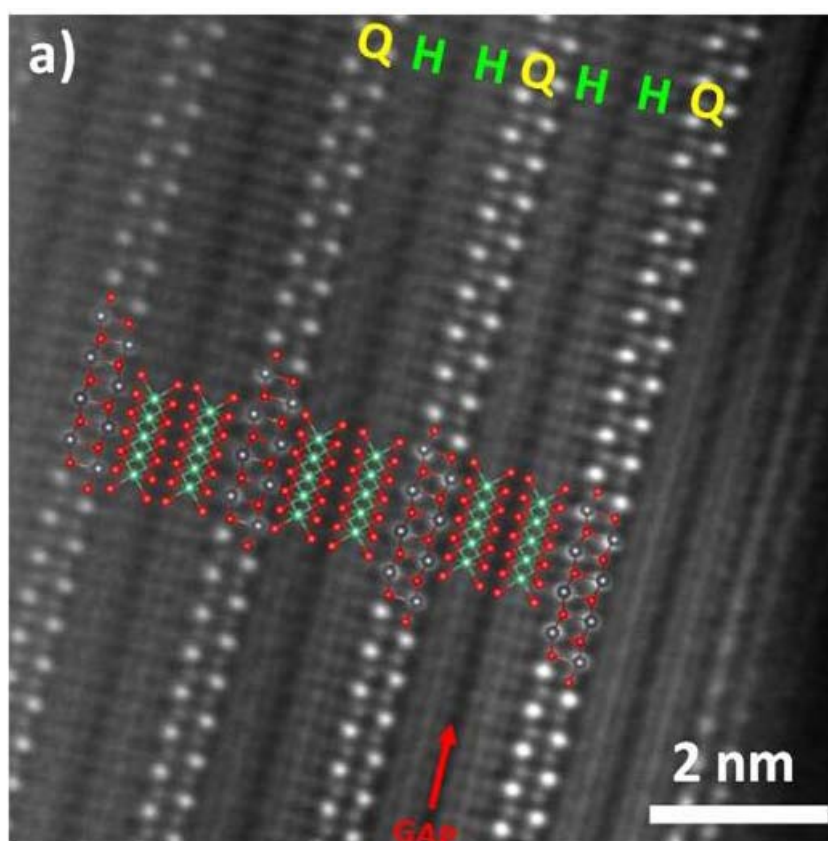


Figura 6. 12. Imagen HRTEM de un cristal de la fase $[(\text{Pb}_{0.46}\text{Nd}_{0.47})\text{Se}]_{1.14}(\text{Nb}_{1.07}\text{Se}_2)_2$ en el eje de zona $[010]$.

En la figura 6.13 se muestran imágenes HAADF y ABF de un cristal en la orientación $[-110]_Q$ en las que se resuelve claramente la estructura atómica de las dos subredes. La doble capa de puntos más brillantes en zig-zag en la dirección $[110]_Q$ en la imagen HAADF (figura 6.13a) corresponde a las columnas de Pb/Nd de la celda Q de dos átomos de espesor, observándose entre dichos puntos otros menos intensos que corresponden a las columnas atómicas de la subred aniónica de Se (nótese el buen ajuste de las columnas atómicas del modelo estructural proyectado con las intensidades de la imagen HAADF. Entre esas capas Q, detectamos la doble capa H de tres átomos de espesor Se-Nb-Se, en la que la hilera central es ligeramente más brillante ya que en esa hilera se localizan las columnas de Nb, sin embargo dado que la diferencia de número atómico

entre Nb y Se (Z_{Nb} : 41 y Z_{Se} : 34) no es tan drástica como entre Se y Pb/Nd (Z_{Pb} : 82, Z_{Nd} : 60 y $Z_{\text{Pb/Nd}}$: 71) esa diferencia de intensidades no es tan evidente. Entre estas capas H consecutivas se observa asimismo el gap de Van der Waals (contraste más oscuro) que las separa. Si analizamos en detalle el apilamiento tanto en la imagen HAADF y ABF, se detecta un desplazamiento de $\frac{1}{2}$ entre algunas de las capas Q consecutivas en el apilamiento. Para facilitar su visualización, en la imagen ABF (ver figura 6.13 b) se han insertado los modelos estructurales proyectados de la capa Q, observándose que la tercera capa Q tomando como referencia el borde del cristal se encuentra desplazada $\frac{1}{2}$ respecto a la anterior. Estos defectos se reflejan en la aparición de máximos extra o intensidad difusa entre los máximos de difracción principales del diagrama de difracción digital de dicha imagen.



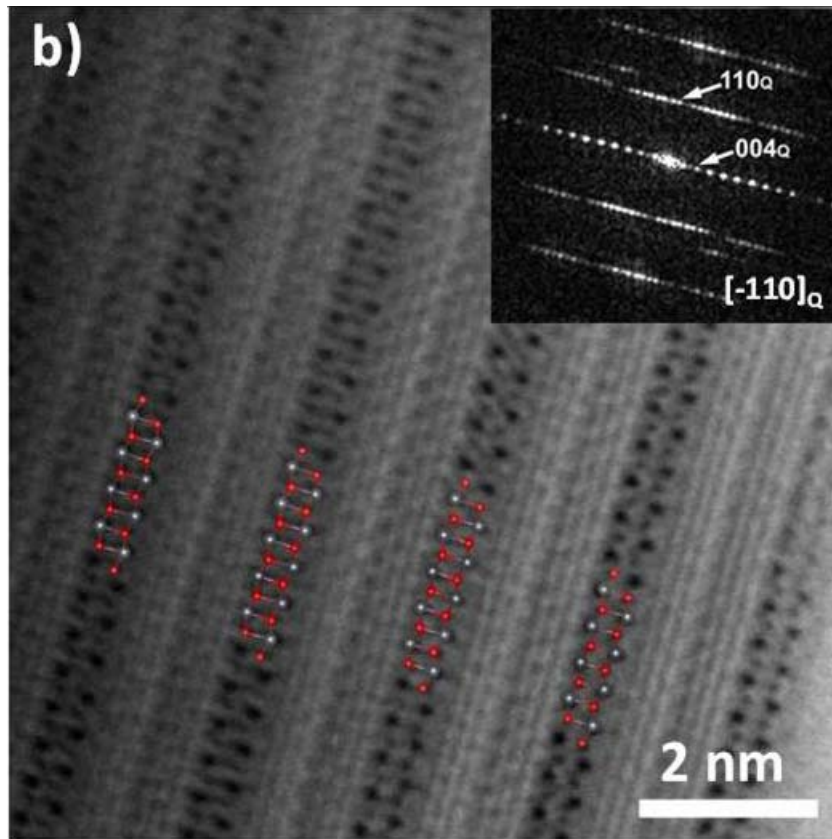


Figura 6. 13. a) Imagen STEM-HAADF del compuesto $[(\text{Pb}_{0.46}\text{Nd}_{0.47})\text{Se}]_{1.14}(\text{Nb}_{1.07}\text{Se}_2)_2$ en la orientación $[-110]_Q$. La flecha roja marca el GAP entre las subredes H. **b)** Imagen STEM-ABF del compuesto $[(\text{Pb}_{0.46}\text{Nd}_{0.47})\text{Se}]_{1.14}(\text{Nb}_{1.07}\text{Se}_2)_2$. En la esquina superior derecha se ha insertado el diagrama de difracción digital de dicha imagen.

Otro tipo de defectos en la secuencia de apilamiento se muestran en la imagen STEM-ABF de la figura 6.14 correspondiente a la orientación $[100]$ de la estructura en la que se resuelven claramente las capas Q y H. En esta imagen se comprueba que en dos secuencias consecutivas QHH,QHH la doble capa H adopta en la secuencia superior el politipo 3R-NbSe₂ (caracterizado por capas consecutivas de prismas $\{\text{NbSe}_6\}$ desplazadas $\frac{1}{2}$) que ya se había detectado, mientras que en la secuencia inferior la doble capa H adopta el politipo 2H_a-NbSe₂ (caracterizado por capas consecutivas de prismas $\{\text{NbSe}_6\}$ sin desplazamiento).

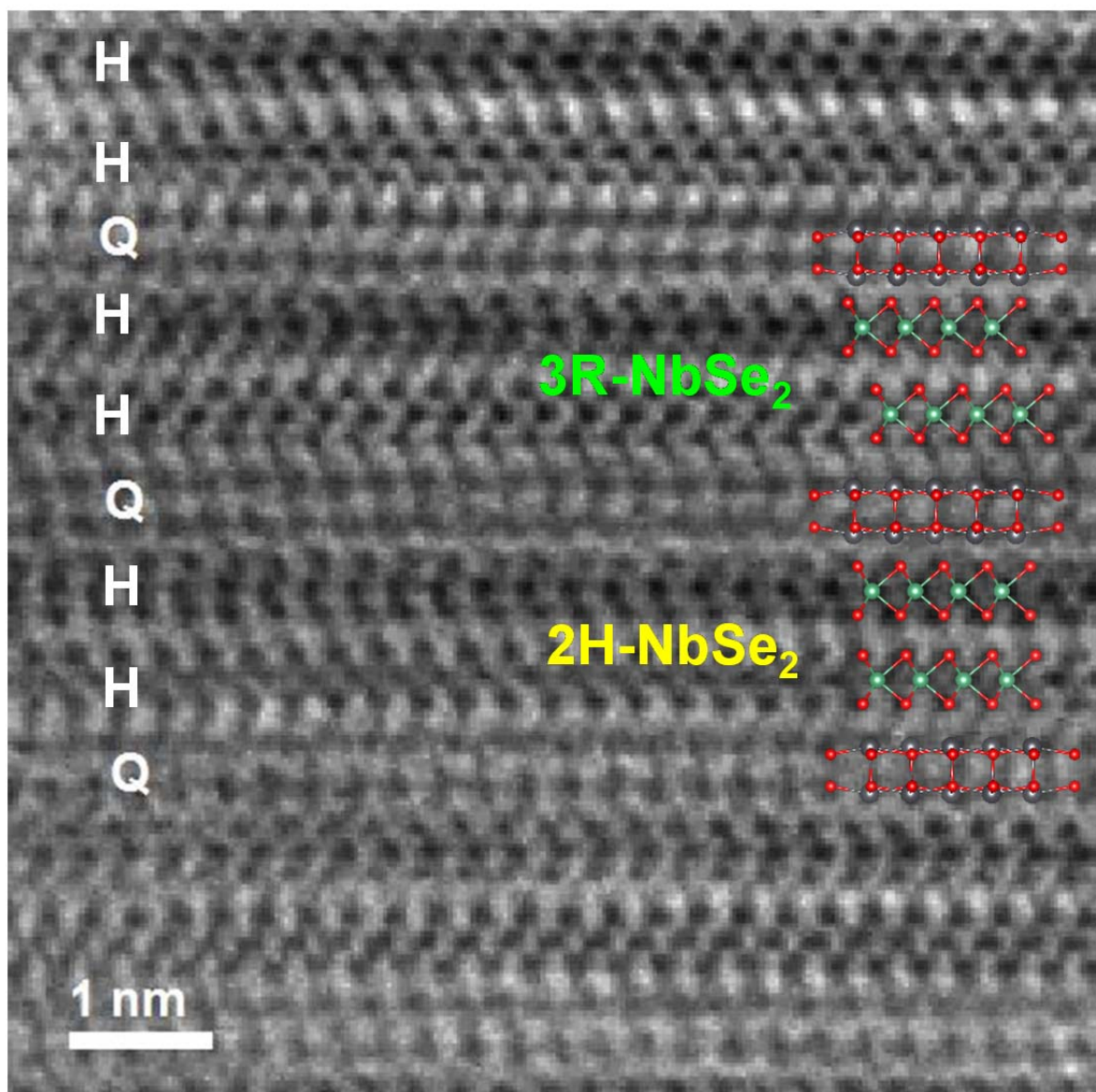


Figura 6. 14. Imagen STEM-ABF del compuesto $[(\text{Pb}_{0.46}\text{Nd}_{0.47})\text{Se}]_{1.14}(\text{Nb}_{1.07}\text{Se}_2)_2$ a lo largo de la orientación $[100]$ en la que se observa el intercrecimiento de dos secuencias consecutivas QHHQ en la que se observan los politipos 3R y 2H del NbSe_2 .

Una vez analizada la micro y nanoestructura de la muestra, se ha rerealizado un estudio mediante difracción de rayos X de polvo. El difractograma obtenido (ver figura 6.15) contiene reflexiones muy intensas y otras de mucha menor intensidad. Esta situación se puede relacionar con la importante orientación preferencial de los cristales presentes en la muestra debida a la estructura laminar de los mismos, de forma que los máximos más intensos se corresponderían a los planos (00ℓ) de la estructura.

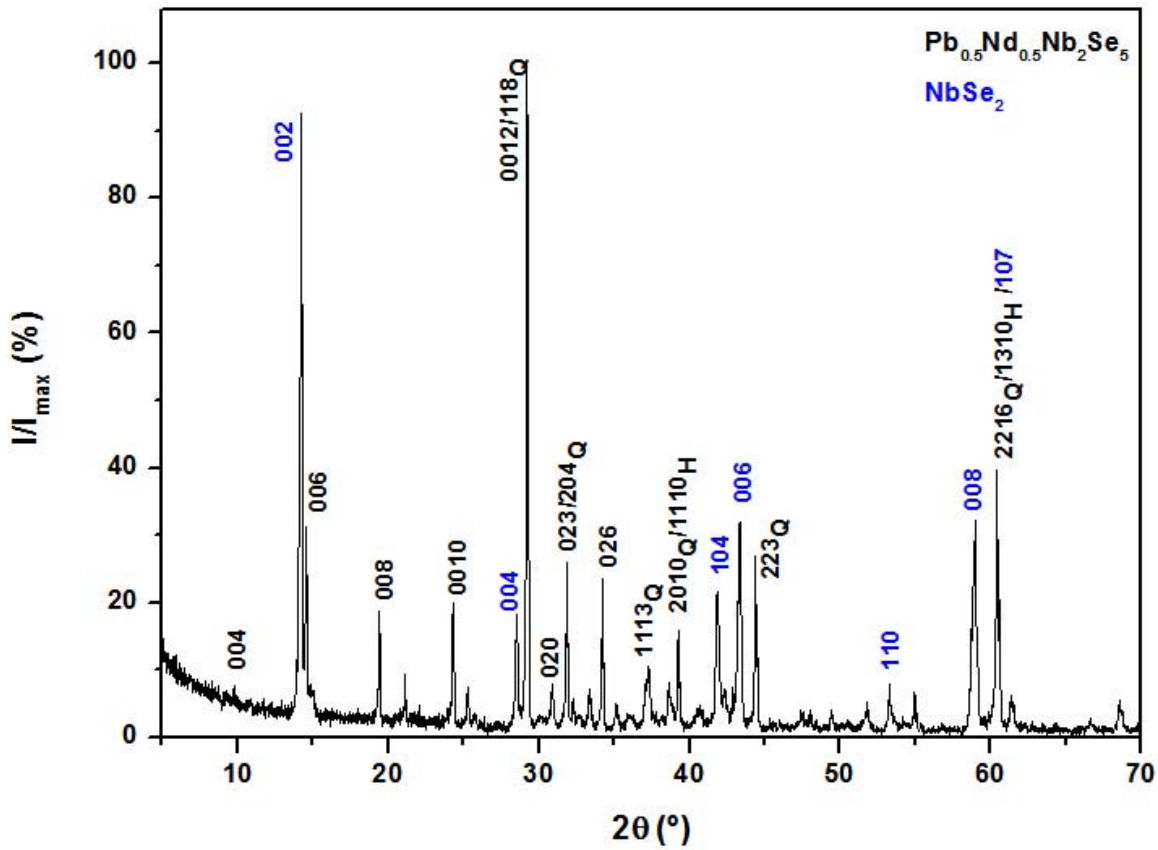


Figura 6. 15. Difractograma de rayos X de la muestra de composición nominal $\text{Pb}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Nb}_2\text{Se}_5$.

A partir de estos máximos (00ℓ) se puede calcular un parámetro c para la celda de coincidencia que en este caso sería $c_{Q,H} = 3.66(1)\text{nm}$. La presencia de máximos adicionales señalados con asteriscos corresponden a los seleniuros de niobio detectados mediante microscopía electrónica.

Utilizando como parámetros iniciales los determinados a partir de los diagramas de difracción de electrones y tomando como estructura modelo la fase $(\text{PbS})_{1.14}(\text{NbS}_2)_2$, puesto que el apilamiento de las capas de NbS_2 corresponde al politipo 3R, se han refinado los parámetros de cada una de las subredes. Para ello se ha realizado un ajuste de perfil proporcionando las reflexiones mostradas en la tabla 6.6 junto con su asignación a los planos hkl de cada una de las subredes y del NbSe_2 (G.E. $P6_3/mmc$ $a = 0.3444(6)$, $c = 1.25101(6)$ $\gamma = 120^\circ$)

Tabla 6. 6. Asignación de los máximos de difracción de XRPD.

No.	2 θ (°)	d(nm)	SubredQ C2m2 ₁	SubredH C2m2 ₁	NbSe ₂ P6 ₃ /mmc
1	9.7138	0.910549	004	004	
2	14.2408	0.621952			002
3	14.5708	0.607937	006	006	
4	19.4165	0.457173	008	008	
6	24.2891	0.366452	0010	0010	
9	28.5494	0.312663			004
10	29.2292	0.305545	0012/118	0012	
11	30.8909	0.289476	020	020	101
12	31.8585	0.280902	204/023	023	
14	33.3732	0.268492	025	025	
15	34.2083	0.262126	026	026	
16	35.1278	0.255472		117	
18	37.2676	0.241281			103
19	38.6438	0.232999	1113		
20	39.2546	0.229513	2010	1110	
22	41.7982	0.216116			104
25	43.3509	0.208729			006
26	44.3910	0.203908	223		
27	47.4993	0.191264	227		105
29	49.4108	0.184303	229		
31	53.2733	0.171815			110
32	54.9626	0.166927	1120	1118	
33	55.3702	0.165794			112
34	58.8763	0.156729			008
36	60.4209	0.153087	2216	1310	107
38	66.6023	0.140299	0026	0026	023
39	68.5399	0.136798	4010	2016	

Los parámetros de red calculados a partir del ajuste de perfil de las dos subredes se muestran en la tabla 6.7.

Tabla 6. 7. Parámetros de red obtenidos a partir de los datos de rayos X de polvo.

G.E.	Subred	a (nm)	b (nm)	c (nm)	$\alpha= \beta = \gamma$ (°)	V(nm ³)
C2m2 ₁	Q ((Pb,Nd)Se)	0.5902(3)	0.5790(5)	3.653(1)	90	1.248
C2m2 ₁	H (NbSe ₂) ₂	0.3415(5)	0.5788(6)	3.655(3)	90	0.722
Valor de desajuste				1.16		
(1+δ)=2a _H /a _Q						

Si comparamos los parámetros reticulares obtenidos por microscopía electrónica y difracción de rayos X con los de la fase isoestructural $(\text{PbS})_{1.14}(\text{NbS}_2)_2$, (ver Tabla 6.8) observamos una mejor co concordancia con los parámetros obtenidos por TEM. Los datos de los difractogramas de rayos X de polvo en estas fases presentan el problema de la orientación preferencial, de forma que en la lista de reflexiones asignadas la mayoría de ellas corresponde a reflexiones $00l$, proporcionando un parámetro c concordante con el determinado mediante TEM y similar al bibliográfico para la fase $(\text{PbS})_{1.14}(\text{NbS}_2)_2$. Sin embargo, dado que el número de reflexiones hkl con h y k distinto de cero es muy bajo el error que se comete al refinar los parámetros es mayor de ahí su mayor discrepancia con los otros valores.

Tabla 6. 8. Comparación de los parámetros de red obtenidos por las distintas técnicas y los de bibliográficos

Parámetro	HRTEM	XRDP	$(\text{PbS})_{1.14}(\text{NbS}_2)_2$
$a_Q(\text{nm})$	0.59(1)	0.5902(3)	0.5829(3)
$b_Q(\text{nm})$	0.58(1)	0.5790(5)	0.5775(2)
$c_Q(\text{nm})$	3.70(1)	3.653(1)	3.586(1)
$\alpha_Q(^{\circ})$	90	90	90
$V(\text{nm}^3)$	1.248	1.248	1.207
$a_H(\text{nm})$	0.34(1)	0.3415(5)	0.33263(9)
$b_H(\text{nm})$	0.58(1)	0.5788(6)	0.5776(2)
$c_H(\text{nm})$	3.70(1)	3.655(3)	3.588(1)
$\alpha_H(^{\circ})$	90	90	90
$V(\text{nm}^3)$	0.730	0.722	0.6893
$1+\delta$	1.14(1)	1.16(1)	1.14

El modelo estructural propuesto para la fase de composición $[(\text{Pb}_{0.46}\text{Nd}_{0.47})\text{Se}]_{1.14}(\text{Nb}_{1.07}\text{Se}_2)_2$ (figura 6.16) corresponde al de una estructura modulada laminar compuesta de tipo H/Q. Las láminas H están compuestas de prismas trigonales $\{\text{NbSe}_6\}$ (en verde) que comparten aristas y láminas (Q) de pirámides de base cuadrada $\{(\text{Pb},\text{Nd})\text{Se}_5\}$ (en azul) que comparten aristas. Las láminas H adyacentes se encuentran apiladas en forma del politipo $3R\text{-NbSe}_2$. La secuencia de apilamiento de la celda unidad es: $\text{H}(\text{NbSe}_2) - \text{Q}[(\text{Pb},\text{Nd})\text{Se}_5] - 2\text{H}(\text{NbSe}_2) - \text{Q}[(\text{Pb},\text{Nd})\text{Se}_5] - \text{H}(\text{NbSe}_2)$. Los parámetros determinados para la estructura son: Subcelda Q: $a_Q = 0.59(1) \text{ nm}$; $b_Q = 0.58(1) \text{ nm}$, $c_Q = 3.70(1) \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$. Subcelda H: G.E.: $a_H = 0.34(1) \text{ nm}$; $b_H = 0.58(1) \text{ nm}$, $c_Q = 3.70(1) \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$. Con un valor para el desajuste: $(1+\delta) = 1.14(1)$.

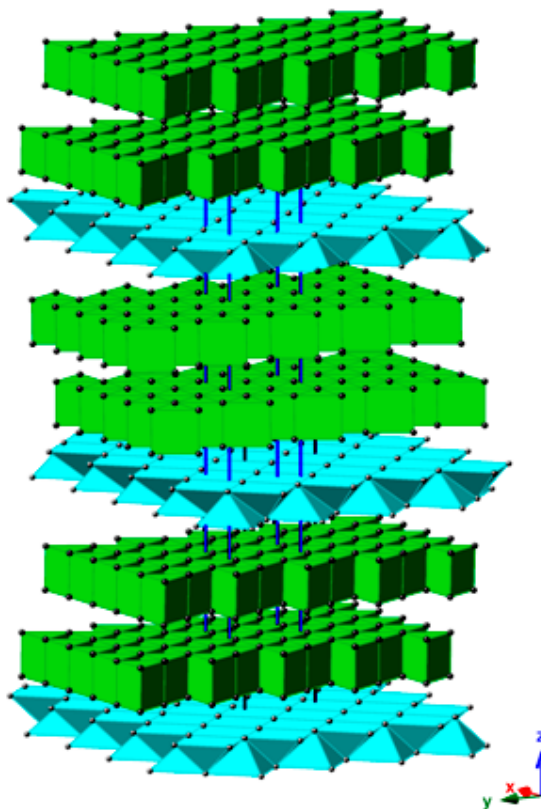


Figura 6. 16. Modelo estructural propuesto para el compuesto $[(\text{Pb}_{0.46}\text{Nd}_{0.47})\text{Se}]_{1.14}(\text{Nb}_{1.07}\text{Se}_2)_2$. Las pirámides de base cuadrada $\{\text{PbSe}_5\}$ de la subestructura Q en azul. Los prismas trigonales $\{\text{NbSe}_6\}$ de la subestructura H en verde. Las líneas continuas marcan las dos subceldas en azul marino (H) y en negro (Q).

Resumen y conclusiones

Se ha sintetizado una nueva fase con estructura modulada compuesta de estequiometría $[(\text{Pb}_{0.46}\text{Nd}_{0.47})\text{Se}]_{1.14}(\text{Nb}_{1.07}\text{Se}_2)_2$. Los parámetros determinados para la celda unidad, descrita a partir de dos subestructuras Q y H, para esta fase son: $a_Q = 0.59(1)$ nm; $b_Q = 0.58(1)$ nm, $c_Q = 3.70(1)$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Subcelda H: G.E.: $a_H = 0.34(1)$ nm; $b_H = 0.58(1)$ nm, $c_H = 3.70(1)$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Con un valor para el desajuste: $(1+\delta) = 1.14(1)$. La determinación del modelo estructural de la misma, a escala atómica, se ha llevado a cabo mediante microscopía electrónica convencional y con corrección de aberración en la lente condensadora. El estudio mediante SAED y HRTEM convencional de la orientación $[001]$, ha permitido analizar la modulación de las subredes Q y H constituyentes de esta fase proporcionando una celda de coincidencia $4Q:7H$. Asimismo, el análisis de las imágenes empleando los distintos detectores (ABF, HAADF, BF) en modo STEM, que permiten analizar la secuencia de apilamiento de las subredes, muestran una celda unidad constituida por la secuencia $2x(\text{QHHQ})$ de parámetro $c \sim 3.76$ nm, en la que la doble capa H (BX_2) presenta un apilamiento tipo $3R\text{-NbSe}_2$ y en la capa Q (AX) el Nd y Pb se

distribuyen de forma desordenada. Se han detectado además cristales con defectos extensos, como por ejemplo el desplazamiento $\frac{1}{2}$ de capas Q consecutivas o la presencia en la doble capa H del politipo 2H-NbSe₂.

IV. RESUMEN Y CONCLUSIONES

Resumen general:

Se ha estudiado la relación síntesis – estructura y composición – estructura de varios calcogenuros binarios y mixtos. Para ello se han sintetizado 27 muestras: 26 sulfuros y 1 seleniuro.

Se ha realizado la caracterización micro y nanoestructural de todas las fases principalmente mediante microscopía electrónica de transmisión y técnicas analíticas asociadas. Desde el punto de vista de las propiedades físicas, se ha llevado a cabo la caracterización colorimétrica en las muestras del sistema CaS-Ce₂S₃ por su interés como pigmentos ecológicos. Asimismo, se ha efectuado un estudio de las propiedades magnéticas de los compuestos Eu_{1.20}Tm_{1.74}S₄, Nd_{6.30}Mn_{1.60}[]_{0.40}Ga_{2.00}S₁₄ y Nd_{6.26}(Mn_{0.87}Al_{0.54}[]_{0.59})Al₂S_{13.94}.

Resumen y conclusiones concretos de cada apartado:

Sistema tulio-azufre

- Se ha obtenido el polimorfo V del Tm₂S₃ (**tipo α – Al₂O₃**) a 1173K. Temperatura 200K inferior a la reportada.
- El Tm₂S₃–I (**tipo δ – Ho₂S₃**) es metaestable, teniendo lugar su disociación en TmS (**tipo NaCl**) y TmS₂ – I (**tipo PbClF**) durante la observación en el microscopio.
- Se ha observado el polimorfo Tm₂S₃–II (**tipo Tm₂S₃**) de alta presión, en la muestra sintetizada a 1173 K mediante reacción sólido gas.
- El uso de alta presión (3, 5 y 8 GPa) conduce a la transformación del Tm₂S₃– I (**tipo δ – Ho₂S₃**) \rightarrow Tm₂S₃– III (**tipo Bi₂S₃ / α - U₂S₃**).
- El CS₂ (líquido) actúa como fuente de azufre durante la síntesis de alta presión (4 GPa) dando lugar a la obtención del TmS_{2- δ} . En este caso se ha observado la formación de una superestructura de parámetros a=b= 4xd(102)TmS₂ = 1.09 nm y c=3xd(010)TmS₂ = 1.14 nm

Estabilización de la fase γ - Ln₂S₃ (Ln = Ce, Nd, Sm, Eu y Gd).

- Para el sistema CaS – Ce₂S₃ se ha conseguido estabilizar el tipo estructural **Th₃P₄** a 1273K. Resultado análogo al de los sistemas para neodimio, samario y gadolinio. En el caso del europio se forma una disolución sólida que presenta el tipo estructural **NaCl**.
- En el sistema CaS – Ce₂S₃, el aumento de la cantidad de calcio mejora tanto la luminosidad como la tonalidad roja de las muestras.

Maclado químico a nivel de celda unidad en sulfuros ternarios y cuaternarios.

Sistema $\text{MgS-Tm}_2\text{S}_3$ ($\text{Mg}_{1-x}\text{Tm}_{2x/3}[\]_{x/3}\text{S}$; $0 \leq x \leq 1$)

- Para contenidos $x \leq 0.75$ las vacantes generadas en la matriz de MgS se acomodan en el tipo estructural **NaCl** formándose una disolución sólida. La inserción de tulio produce la formación de vacantes que forman *clusters* hexagonales de cationes coordinados octaédricamente con una vacante en el centro. Al aumentar el contenido en Tm y por lo tanto de vacantes, los *clusters* condensan en la estructura tipo **espinela** (MgAl_2O_4) ($x = 0.75$).
- Para $x \geq 0.75$, se observan fases de maclado químico (CT), que se pueden entender como derivadas del **tipo estructural NaCl**. Estas fases forman una serie homóloga.
- Las imágenes STEM-HAADF muestran defectos de láminas de secuencia (3) ricos en tulio. Aunque se puede considerar que la posición de dichos defectos en la matriz es aleatoria también es posible que se deban a la existencia de fases estables dentro del sistema $\text{MgS-Tm}_2\text{S}_3$ con diferentes secuencias de bloques de maclado, de distinta composición y valor del parámetro c respecto a las fases ordenadas encontradas ($\text{CT-Mg}_{1-x}\text{Tm}_{2-x}\text{S}_4$ y $\text{CT-Mg}_{1-x}\text{Tm}_{4-x}\text{S}_7$).

Todas estas fases se pueden explicar a partir de la operación cristalográfica de maclado químico a nivel de celda unidad de la estructura NaCl, con simetría ortorrómbica y monoclinica pero con un eje múltiplo del valor del plano $\{113\}_{\text{NaCl}}$.

Sistemas $\text{EuS-Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln}=\text{Tm, Yb, Lu}$)

- En los sistemas $\text{EuS-Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln}=\text{Tm, Yb, Lu}$) se obtienen fases con estructura **tipo CaFe_2O_4** , que se puede describir como maclado de reflexión y desplazamiento de una red de aniones mezcla de empaquetamiento hexagonal y cúbico.
- Cristalográficamente, se ha observado que cuando la cantidad de europio excede el estequiométrico, el europio ocupa las posiciones correspondientes a los prismas y los octaedros. En estos casos el europio se encuentra en el estado de oxidación Eu^{2+} y Eu^{3+} .
- El compuesto EuTm_2S_4 presenta un comportamiento antiferromagnético por debajo de 4 K

Sistema $\text{Nd}_6(\text{B}_{2m}[\]_{2-2m})\text{C}_2\text{S}_{14}$ ($\text{B}=\text{Mn, Al}$ y $\text{C}=\text{Ga, Al}$)

- La síntesis a partir de los elementos y compuestos binarios da lugar a muestras monofásicas, mientras la síntesis a partir de precursores en una reacción sólido-gas da lugar a muestras bifásicas.
- En ambos casos se obtienen las fases cuaternarias isoestructurales a la fase $\text{La}_3\text{MnGaS}_7$ (G.E.: P6_3), que, como hemos mencionado, se trata del **tipo estructural anti - Ru_7B_3** con los huecos

octaédricos y tetraédricos ocupados. A su vez esta fase se ha descrito como maclamiento cíclico hexagonal.

- Según el estudio XEDS las composiciones son $\text{Nd}_{6.30}\text{Mn}_{1.60}[\square]_{0.40}\text{Ga}_{2.00}\text{S}_{14}$ y $\text{Nd}_{6.26}(\text{Mn}_{0.87}\text{Al}_{0.54}[\square]_{0.59})\text{Al}_2\text{S}_{13.94}$.
- El estudio mediante microscopía electrónica sugiere que la incorporación de Al^{3+} en la posición octaédrica en la fase $\text{Nd}_6(\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.8}[\square]_{0.4})\text{Al}_2\text{S}_{14}$, que además genera vacantes catiónicas para mantener la electro neutralidad, se produce sin ningún tipo de orden entre los cationes ni entre las vacantes.
- Del ajuste de los datos de magnetismo en función de la temperatura en la región de comportamiento paramagnético y de la posición del borde $L_{2,3}$ de ambas fases, se concluye que el manganeso se encuentra en estado de oxidación Mn^{2+} .

Estructuras moduladas compuestas de tipo laminar no concordantes.

- El estudio mediante microscopía electrónica y técnicas analíticas asociadas junto con el empleo de microscopios de nueva generación con corrección de aberración en la lente condensadora, ha permitido caracterizar las fases a escala de distancias interatómicas y determinar un modelo idealizado para cada una de ellas.
- En ambos casos las estructuras pueden describirse como formadas por dos subredes. La subred Q de simetría pseudortorrómbica, formada por láminas de dos átomos de espesor del **tipo NaC** orientadas en la dirección $\langle 100 \rangle$ y la subred H que presenta simetría pseudo hexagonal. Esta última, en el caso del cromo se puede describir como láminas de 3 átomos de espesor del **tipo NaCl** orientadas en la dirección $\langle 111 \rangle$; mientras en el caso del Nb puede describirse como láminas de 3 átomos de espesor del tipo 2H-MoS₂.
- Se ha sintetizado una nueva fase de estequimetría $(\text{Bi}_{0.39}\text{Nd}_{0.61}\text{S})_{1.24}\text{CrS}_2$. El modelo para esta estructura se compone de capas alternas según la secuencia ...QH, QH.... La subred Q se compone de pirámides de base cuadrada $\{\text{Bi}, \text{Nd}\}\text{S}_5$ que comparten aristas, en las que Bi y Nd se distribuyen al azar, y la subred H de octaedros $\{\text{CrS}_6\}$ que comparten aristas. Los parámetros determinados para las dos subredes son: $a_Q = 0.5581(4)$ nm, $b_Q = 0.5900(4)$ nm, $c_Q = 1.094(1)$ nm, $\alpha_Q = 95.37(9)^\circ$, $a_H = 0.3486(3)$ nm; $b_H = 0.5903(4)$, $c_H = 1.0938(9)$, $\alpha_H = 95.30(8)^\circ$ y $(1+\delta) = 1.24$
- Se ha sintetizado la nueva fase $[(\text{Pb}_{0.46}\text{Nd}_{0.47})\text{Se}]_{1.14}(\text{Nb}_{1.07}\text{Se}_2)_2$. El modelo estructural para esta fase se compone de capas alternas según la secuencia ...QHHQHH, QHHQHH... La subred Q se compone de pirámides de base cuadrada $\{\text{Pb}, \text{Nd}\}\text{Se}_5$ que comparten aristas y la subred H de prismas $\{\text{NbSe}_6\}$ que comparten aristas. Se ha observado la presencia de

IV. Resumen y conclusiones

desplazamientos asociados con la presencia de los politipos $2H_a$ y $3R$ - $NbSe_2$ en la subred H, predominando el politipo $3R$. De nuevo, en la subred Q el Nd y el Pb se distribuyen aleatoriamente. Los parámetros estructurales determinados para las dos subredes son: $a_Q = 0.59(1)$ nm; $b_Q = 0.58(1)$ nm, $c_Q = 3.70(1)$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Subcelda H: $a_H = 0.34(1)$ nm; $b_H = 0.58(1)$ nm, $c_Q = 3.70(1)$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ y $(1+\delta) = 1.14(1)$.

V. BIBLIOGRAFÍA

- Adolphe, C. (1961) Contribution a l'étude d'un groupe de sulfures isostructuraux de terres rares et d'yttrium de type: Y_5S_7 et FeY_4S_7 . *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences* (1884 - 1965), 252, 3266–3267.
- Adolphe, C., and Laruelle, P. (1968) Crystal structure of $FeHo_4S_7$ and some isotypic compounds. *Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie*, 91, 219–32.
- Anderson, J.S., and Hyde, B.G. (1967) Possible role of dislocations in generating ordered and disordered shear structures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 28, 1393–408.
- Andersson, S., and Hyde, B.G. (1974) Twinning on the unit cell level as a structure-building operation in the solid state. *Journal of Solid State Chemistry*, 9, 92–101.
- Andreev, O.V., and Ruseikina, A.V. (2013) Phase diagrams of the Ln_2S_3 -EuS ($Ln = La-Gd$) systems. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 58, 1561–1566.
- Andrews, K.W., Dyson, D.J., and Keown, S.R. (1967) Interpretation of Electron Diffraction Patterns., 188 pp. p. Hilger and Watts.
- Auriel, C., Meerschaut, A., Roesky, R., and Rouxel, J. (1992) Crystal structure determination and transport properties of a new misfit layer compound $(PbSe)_{1.12}(NbSe_2)_2$; "PbNb₂S₅." *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry*, 29, 1079–1091.
- Auriel, C., Meerschaut, A., and Rouxel, J. (1993a) Polytropism in the misfit layered compounds [the case of monoclinic $PbNb_2S_5$]. *Materials Research Bulletin*, 28, 675–678.
- Auriel, C., Roesky, R., Meerschaut, A., and Rouxel, J. (1993b) Structure determination and electrical properties of a new misfit layered selenide $(PbSe)_{1.10}NbSe_2$. *Materials Research Bulletin*, 247–254.
- Bakker, M., and Hyde, B.G. (1978) A preliminary electron microscope study of chemical twinning in the system manganese monosulfide + diyttrium trisulfide, an analog of the mineral system galena + bismuthinite ($PbS + Bi_2S_3$). *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter: Structure, Defects and Mechanical Properties*, 38, 615–28.
- Berastegui, P., Eriksson, S., Hull, S., Garcia Garcia, F.J., and Eriksen, J. (2004) Synthesis and crystal structure of the alkaline-earth thallates $MnTl_2O_{3+n}$ ($M = Ca, Sr$). *Solid State Sciences*, 6, 433–441.
- Berte, J.-N. (2001) Cerium Pigments. In H.M. Smith, Ed., *High Performance Pigments* pp. 27–40. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG.
- Borisov, S.V., Podberezskaya, N.V., Pervukhina, N.V., and Magarill, S.A. (1998) Crystal structure of polymorphous modifications of Tm_2S_3 and related compounds. *Journal of Structural Chemistry*, 39, 543–548.
- Borisov, S.V., Magarill, S.A., and Pervukhina, N.V. (2012) From the planar atomic nets to pseudotranslational sublattices (that means "force skeletons" of the crystal structure). *Structural Chemistry*, 23, 977–980.
- (2014) Crystallography of sulfides: Composition and symmetry variations. *Journal of Structural Chemistry*, 55, 1232–1251.

- Bugaris, D.E., and Ibers, J.A. (2012) $\text{Ba}_8\text{Hg}_3\text{U}_3\text{S}_{18}$: A Complex Uranium(+4)/Uranium(+5) Sulfide. *Inorganic Chemistry*, 51, 661–666.
- Burdett, J. K. and Mitchell, J. F., (1995) Nonstoichiometry in early transition metal compounds with the rocksalt structure. *Progress in Solid State Chemistry*, 23, 131–170.
- Capilla Perea, P., Artigas, J.M., Pujol, J., and Universidad de Valencia (2002) Fundamentos de colorimetría. Universitat de València, Valencia.
- Collin, G., and Flahaut, J. (1972) Sur plusieurs séries de composés non lacunaires de formule $\text{L}_6\text{B}_2\text{C}_2\text{X}_{14}$. *Bulletin de la Société Chimique de France*, 2207–2209.
- Collin, G., and Laruelle, P. (1970) Structure Cristalline de $\text{La}_6\text{MnSi}_2\text{S}_{14}$. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences, Paris*, 270, 410–412.
- Collin, G., Rouyer, F., and Loriers, J. (1968) Sur une famille de sulfures hexagonaux de type MLn_4S_7 ou $\text{M}'_2\text{Ln}_4\text{S}_7$ dans le groupe cérique des éléments des terres rares. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Paris*, 689–691.
- Collin, G., Étienne, J., Flahaut, J., Guittard, M., and Laruelle, P. (1973a) Composés hexagonaux $\text{A}_6\text{B}_n\text{C}_2\text{X}_{14}$ avec $n=1/2, 2/3, 1, 4/3$ et 2. *Revue de Chimie Minérale*, 10, 225–238.
- Collin, G., Étienne, J., and Laruelle, P. (1973b) Composés hexagonaux $\text{L}_6\text{B}_2\text{C}_2\text{X}_{14}$ lacunaires ordonnés. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie.*, 96, 12–17.
- Cheetham, A.K., Day, P., Eds. (1988) *Solid-State Chemistry: Techniques.*, 398 pp. p. Oxford Science Publications.
- Chi, Y., and Guo, S.-P. (2017) Syntheses, crystal and electronic structure of a series of quaternary rare-earth sulfides $\text{MgRE}_6\text{Si}_2\text{S}_{14}$ (RE = Y, Ce, Pr, Nd and Sm). *Journal of Molecular Structure*, 1127, 53–58.
- Chusova, T.P., Zelenina, L.N., Vasilyeva, I.G., Graf, C., and Doert, T. (2008) Thermodynamic study of the systems $\text{PrSe}_{2.00}$ - $\text{PrSe}_{1.50}$ and $\text{GdSe}_{1.875}$ - $\text{GdSe}_{1.50}$. *Journal of Alloys and Compounds*, 452, 94–98.
- CrystalDiffractTM: a cristal and molecular structures program for Mac and Windows. (CrystalDiffract Software Ltd). at <www.crystallmaker.com>
- De Graef, M. (2003) *Introduction to conventional transmission electron microscopy*, 718 p. Cambridge University Press, Cambridge, U.K. ; New York, N.Y.
- DigitalMicrographTM : (1996) Gatan Software Team. 3.10.0 for GMS 1.5.0. Gatan Inc.
- Doert, T., Graf, C., Lauxmann, P., and Schleid, T. (2007a) $\text{LaS}_{1.9}$, $\text{CeS}_{1.9}$, $\text{PrS}_{1.9}$, $\text{NdS}_{1.9}$, and $\text{GdS}_{1.9}$. Five new lanthanide polysulfides. Syntheses, crystal structures and their structural relationship to the ZrSSi type. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 633, 2719–2724.

- Doert, T., Graf, C., Schmidt, P., Vasilieva, I.G., Simon, P., and Carrillo-Cabrera, W. (2007b) The $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-PrSe}_2$ system: studies of the phase relationships and the modulated crystal structure of $\text{PrSe}_{1.85}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 180, 496–509.
- Doert, T., Dashjav, E., and Fokwa, B.P.T. (2007c) The rare earth metal polyselenides $\text{Gd}_8\text{Se}_{15}$, $\text{Tb}_8\text{Se}_{15-x}$, $\text{Dy}_8\text{Se}_{15-x}$, $\text{Ho}_8\text{Se}_{15-x}$, $\text{Er}_8\text{Se}_{15-x}$ and $\text{Y}_8\text{Se}_{15-x}$. Increasing disorder in defective planar selenium layers. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 633, 261–273.
- Doert, T., Graf, C., Vasilyeva, I.G., and Schnelle, W. (2012) Structural Frustration and Occupational Disorder: The Rare Earth Metal Polysulfides $\text{Tb}_8\text{S}_{14.8}$, $\text{Dy}_8\text{S}_{14.9}$, $\text{Ho}_8\text{S}_{14.9}$, and $\text{Y}_8\text{S}_{14.8}$. *Inorganic Chemistry*, 51, 282–289.
- Doi, Y., Nakamori, W., and Hinatsu, Y. (2006) Crystal structures and magnetic properties of magnetically frustrated systems BaLn_2O_4 and $\text{Ba}_3\text{Ln}_4\text{O}_9$ (Ln = lanthanide). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18, 333–344.
- Eastman, E.D., Brewer, L., Bromley, L.A., Gilles, P.W., and Lofgren, N.L. (1950) Preparation and properties of refractory cerium sulfides. *Journal of the American Chemical Society*, 72, 2248–50.
- Eatough, N.L., Webb, A.W., and Hall, H.T. (1969) High-pressure Th_3P_4 -type polymorphs of rare earth sesquichalcogenides. *Inorganic Chemistry*, 8, 2069–71.
- El Fadli, Z., Lemoine, P., Tomas, et A., Bozon-Verduraz, F., and Guittard, M. (1995) Study of the cross section $\text{Yb}_2\text{S}_3\text{-CaS}$. Solid solutions and crystal structures of $\text{Ca}_{3.86}\text{Yb}_{0.09}\text{S}_4$, $\text{Ca}_{3.10}\text{Yb}_{0.60}\text{S}_4$ and $\text{Ca}_{2.30}\text{Yb}_{1.14}\text{S}_4$. *Materials Research Bulletin*, 30, 671–8.
- Eliseev, A.A., and Kuz'michyeva, G.M. (1990) Chapter 89 Phase equilibrium and crystal chemistry in rare earth ternary systems with chalcogenide elements. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Vol. 13*, pp. 191–281. Elsevier.
- Feng, K., Zhang, X., Yin, W., Shi, Y., Yao, J., and Wu, Y. (2014) New quaternary rare-earth chalcogenides $\text{BaLnSn}_2\text{Q}_6$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Q = S; Ln = Ce, Q = Se): synthesis, structure, and magnetic properties. *Inorganic chemistry*, 53, 2248–53.
- Ferraris, G., Makovický, E., and Merlino, S. (2008) *Crystallography of modular materials*, Reprinted., 372 p. Oxford Univ. Press, Oxford.
- Fitzpatrick, R.L., and Munir, Z.A. (1967) Studies on the stabilization of gamma phase cerium sulfide. *Materials Research Bulletin*, 2, 939–949.
- Flahaut, J. (1979) Chapter 31 Sulfides, selenides and tellurides. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Vol. 4*, pp. 1–88. Elsevier.
- Flahaut, J., and Laruelle, P. (1970) Ordered and disordered vacancies in the hexagonal compounds of the L_3CuSiS_7 structural type (L=Lanthanides, Yttrium). In *The chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*. North-Holland.
- Flahaut, J., Patrie, M., and Domange, L. (1958) Étude des combinaisons des sulfures des terres rares et du sulfure d'aluminium. *Académie des Sciences*, 1866–1869.

- Flahaut, J., Domange, L., Patrie, M., and Guittard, M. (1960) Two sulfides of the same crystallographic type, Yb_3S_4 and CaY_2S_4 . *Comptesrendus.*, 251, 1517–19.
- Flahaut, J., Guittard, M., Patrie, M., Pardo, M.P., Golabi, S.M., and Domange, L. (1965) The Th_3P_4 cubic-type phases in the sulfides, selenides, tellurides, L_2X_3 and L_3X_4 of the rare earth elements and of their combinations ML_2X_3 with the sulfides and selenides MX of calcium, strontium, and barium. Crystal formation and properties. *Acta Crystallographica*, 19, 14–19.
- Gao, M. N.; Xu, Y. F., Jiang J. and Yu S. H. (2012) Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices *Chemical Society Reviews*, 42, 2986
- Gomez-Herrero, A. (2012, May) Estructuras moduladas en calcogenuros ternarios. Universidad Complutense de Madrid, Madrid.
- Gomez-Herrero, A., Landa-Canovas, A.R., Hansen, S., and Otero-Diaz, L.C. (2000) Electron microscopy study of tubular crystals $(\text{BiS})_{1+\delta}(\text{NbS}_2)_n$. *Micron*, 31, 587–595.
- Gomez-Herrero, A., Landa-Canovas, A.R., Johnson, A.W.S., and Otero-Diaz, L.C. (2001) Transmission electron microscopy study of $\text{Y}_{1-x}[\text{Cr}_2\text{S}_4]_x$ $x \sim 1/3$ phase. *Journal of Alloys and Compounds*, 323-324, 86–90.
- Gomez-Herrero, A., Landa-Canovas, A.R., and Otero-Diaz, L.C. (2015) TEM study of the $(\text{SbS})_{1+\delta}(\text{NbS}_2)_n$, ($n=1, 2, 3$; $\delta \sim 1.14, 1.20$) misfit layer phases. *Journal of Solid State Chemistry*, 230, 357–368.
- González-Rincón, Á. (2008) Sulfuros de Tierras Raras como Pigmentos Ecológicos en Plásticos. Proyecto, Universidad Complutense de Madrid, Madrid.
- Goutenoire, F., Gaingnaert, V., Hervieu, M., Michel, C., and Raveau, B. (1995) Chemical twinning of the rock salt structure; CaTl_2O_4 and $\text{Ca}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$, the first two members of the new series $\text{Ca}_n\text{Tl}_2\text{O}_{n+3}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 114, 428–34.
- Graf, C., and Doert, T. (2009) $\text{LaSe}_{1.85}$, $\text{CeSe}_{1.83}$, $\text{NdSe}_{1.83}$ and $\text{SmSe}_{1.84}$ - four new rare earth metal polyselenides with incommensurate site occupancy and displacive modulation. *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 224, 568–579.
- Gschneidner, K.A., Eyring, L., and Maple, M.B., Eds. (1995) Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Vol. 21; p 3. North-Holland Publ, Amsterdam.
- Gulay, L.D., and Olekseyuk, I.D. (2005) Crystal structures of the $\text{R}_3\text{CuSnSe}_7$ ($\text{R} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb and Dy}$) compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 388, 274–278.
- Gulay, L.D., Kaczorowski, D., and Pietraszko, A. (2005a) Crystal structure and magnetic properties of $\text{Ce}_3\text{CuSnSe}_7$. *Journal of Alloys and Compounds*, 403, 49–52.
- Gulay, L.D., Shemet, V.Y., and Olekseyuk, I.D. (2005b) Crystal structures of the compounds YCuS_2 , Y_3CuSnS_7 and YCuPbS_3 . *Journal of Alloys and Compounds*, 388, 59–64.
- Gulay, L.D., Lychmanyuk, O.S., Stepień-Damm, J., Pietraszko, A., and Olekseyuk, I.D. (2005c) Crystal structures of the Y_3CuSiS_7 and $\text{Y}_3\text{CuSiSe}_7$ compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 402, 201–203.

- Gulay, L.D., Lychmanyuk, O.S., Olekseyuk, I.D., and Pietraszko, A. (2006a) Crystal structures of the $R_3CuGeSe_7$ ($R=Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb$ and Ho) compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 422, 203–207.
- Gulay, L.D., Lychmanyuk, O.S., Stępień-Damm, J., Pietraszko, A., and Olekseyuk, I.D. (2006b) Isothermal section of the Y_2S_3 – Cu_2S – GeS_2 system at 870 K and crystal structures of the $Y_3Ge_{1.25}S_7$ and Y_3CuGeS_7 compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 414, 113–117.
- Gulay, L.D., Lychmanyuk, O.S., Wołczyrz, M., Pietraszko, A., and Olekseyuk, I.D. (2006c) The crystal structures of R_3CuGeS_7 ($R=Ce$ – Nd, Sm, Gd – Dy and Er). *Journal of Alloys and Compounds*, 425, 159–163.
- Guo, S.-P., Guo, G.-C., Wang, M.-S., Zou, J.-P., Xu, G., Wang, G.-J., Long, X.-F., and Huang, J.-S. (2009) A Series of New Infrared NLO Semiconductors, $ZnY_6Si_2S_{14}$, $Al_xDy_3(Si_yAl_{1-y})S_7$, and $Al_{0.33}Sm_3SiS_7$. *Inorganic Chemistry*, 48, 7059–7065.
- Hahn, T., and International Union of Crystallography, Eds. (2005) *International tables for crystallography. Vol. A: Space-group symmetry*, 5. ed., reprinted with corrections., 911 p. Springer, Dordrecht.
- Hammond, C. (2001) *The basics of crystallography and diffraction*, 2nd ed., 331 p. Oxford University Press, Oxford ; New York.
- Hawkes, P.W., and Spence, J.C.H., Eds. (2007a) *Science of Microscopy, Volume I: Imaging with Electrons.*, 747 pp. p. Springer.
- , Eds. (2007b) *Science of Microscopy, Volume II: Imaging with Photons.*, 514 pp. p. Springer.
- Haynes, W.M. (2013) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 94th Ed., 2668 pp. p. CRC Press.
- (2015) *Handbook of chemistry and physics*, 95th ed. CRC.
- Heideman, C., Nyugen, N., Hanni, J., Lin, Q., Duncombe, S., Jonhson, D.C., and Zschack, P. (2008) The synthesis and characterization fo new $[(BiSe)_{1.10}]_m[NbSe_2]_n$, $[(PbSe)_{1.10}]_m[NbSe_2]_n$, $[(CeSe)_{1.14}]_m[NbSe_2]_n$, and $[(PbSe)_{1.12}]_m[TaSe_2]_n$ misfit layered compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, 181, 1701–1706.
- Henderson, W.K., Bell, W.A., Jr., Croft, C.R., Sheridan, C.W., Veach, A.M., and Love, L.O. (1967) *Electromagnetic separation and chemical refinement of cerium isotopes.* p. 25 pp. Oak Ridge Natl. Lab.
- Hernandez-Alonso, M.D., Gomez-Herrero, A., Landa-Canovas, A.R., Duran, A., Fernandez-Martinez, F., and Otero-Diaz, L.C. (2001) New ecological pigments in the Ca - Yb - S system. *Journal of Alloys and Compounds*, 323-324, 297–302.
- Hobbs L. W. (1979). Chapter 17. Radiation effects in analysis of inorganic Specimens by TEM in *Introduction to Analytical Electron Microscopy.*, Hren, J.J., Goldstein, J.I., and Joy, D.C. Eds. Pp437-480. p. Plenum Press.
- Holmes, L., and Schieber, M. (1968) Metamagnetism in Eu_3O_4 . *Physical Review*, 167, 449–57.

- Hren, J.J., Goldstein, J.I., and Joy, D.C. (1979) *Introduction to Analytical Electron Microscopy*, 601 pp. p. Plenum Press.
- Hyde, B.G., and Andersson, S. (1989) *Inorganic Crystal Structures*, 430 pp. p. John Wiley and Sons.
- Hyde, B.G., Bagshaw, A.N., Andersson, S., and O’Keeffe, M. (1974) Defect structures in crystalline solids. *Annual Review of Materials Science*, 4, 43–92.
- Hyde, B.G., Andersson, S., Bakker, M., Plug, C.M., and O’Keeffe, M. (1979) The (twin) composition plane as an extended defect and structure-building entity in crystals. *Progress in Solid State Chemistry*, 12, 273–327.
- Iandelli, A. (1961) Cell dimensions and magnetical susceptibilities of the MX compounds of rare earths with P, As, Sb, Bi, S, Se, Te. In *Rare Earth Research*. Macmillan Co.
- ICSD : Inorganic Crystal Structure Database at <<https://icsd.fiz-karlsruhe.de/search/basic.xhtml>>
- ImageJ: Rasband, W. (National Institutes of Health.) at <<http://imagej.nih.gov/ij.>>
- Ishida, Y., Kinomura, N., Miyamoto, Y., Kume, S., and Koizumi, M. (1979) Syntheses of EuLn_2S_4 and SrLn_2S_4 (Ln = lutetium, ytterbium, erbium, yttrium) with thorium phosphide type structure. Vol. 1, pp. 1026–32. Plenum.
- Jin, G.B., Choi, E.S., Guertin, R.P., and Albrecht-Schmitt, T.E. (2008) An investigation of structural parameters and magnetic and optical properties of EuLn_2Q_4 (Ln = Tb–Lu, Q = S, Se). *Journal of Solid State Chemistry*, 181, 14–19.
- Kato, K., Kawada, I., and Takahashi, T. (1977) Die Kristallstruktur von LaCrS_3 . *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 33, 3437–3443.
- Kesler, Y.A., and Filimonov, D.S. (1994) Problems of an alternative occupation of tetrahedra and octahedra in cubic phases with face-centered packing of anions. *Neorganicheskie Materialy*, 30, 1347–59.
- Kittel, C. (2005) *Introduction to Solid State Physics*. In *Introduction to Solid State Physics* p. 305. Wiley, USA.
- Kuz’micheva, G. M., Smarina, E. I., Khlyustova, S. Y., and V.V. Chernyshev (1990) The crystal structure of theta- Tm_2S_3 . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 35, 488–489.
- Kuz’micheva, G.M., and Matveenko, I.A. (2001) Crystal Chemistry of Rare-Earth Chalcogenides. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 27, 73–84.
- Lafond, A., Fragnaud, P., Evain, M., and Meerschaut, I.M.N. (1992) X-Ray structure determination of a new misfit layer compound: bismuth chromium sulfide, *Materials Research Bulletin*, 27, 705–713.
- Landa Canovas, A.R., and Otero-Diaz, L.C. (1987) Vacancy ordering in $\text{Y}_{18}\text{B}_4[\]_2\text{Al}_6\text{S}_{42}$ (B = Al, Sc) compounds by HRTEM. *Inorganica Chimica Acta*, 140, 155–7.

- Landa-Canovas, A.R., and Otero-Diaz, L.C. (1992) A transmission electron microscopy study of the manganese sulfide (MnS)-erbium sulfide (Er_2S_3) system. *Australian Journal of Chemistry*, 45, 1473–87.
- (1993) Transformation of $\text{Mn}(\text{Mn},\text{Er})_2\text{S}_4$ spinel-type by electron radiation damage at 400 kV. *Solid State Ionics*, 63-65, 378–87.
- Landa-Canovas, A.R., Gomez-Herrero, A., and Otero-Diaz, L.C. (2001) Electron microscopy study of incommensurate modulated structures in misfit ternary chalcogenides. *Micron*, 32, 481–495.
- Laugier, J. & Bochu, B. CHEKCELL is a modified version of CELREF for analysing the solutions given by the CRYSFIRE program. (Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG)). at <[Http://www.inpg.fr/LMGP](http://www.inpg.fr/LMGP) or <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/>>
- Lesley E. Smart, and Elaine A. Moore. (2005) *Solid state chemistry: an introduction.*, 3rd ed. Vol. 39. CRC.
- Maestro, P. (1986, October 31) Colored rare earth sulfide pigments.
- Magneli, A. (1953) Structure of the ReO_3 type with recurrent dislocations of atoms; “homologous series” of molybdenum and tungsten oxides. *Acta Crystallographica*, 6, 495–500.
- Makovicky, E. (1989) Modular classification of sulfosalts. Current status, definition, and application of homologous series. *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie, Abhandlungen*, 160, 269–97.
- Makovicky, E. (2006) Crystal Structures of Sulfides and Other Chalcogenides. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 61, 7–125.
- Makovicky, E., and Hyde, B.G. (1992) Incommensurate, Two Layer Structures with Complex Crystal Chemistry: Minerals and Related Synthetics. In *Incommensurate Sandwiched Compounds* pp. 1–101. Trans Tech Publications.
- Marrot, F., Mosset, A., Trombe, J.-C., Macaudiere, P., and Maestro, P. (1997) The stabilization of $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ at low temperature by heavy rare earths. *Journal of Alloys and Compounds*, 259, 145–152.
- Meng, C.-Y., Chen, H., Wang, P., and Chen, L. (2011) Syntheses, Structures, and Magnetic and Thermoelectric Properties of Double-Tunnel Tellurides: $\text{A}_x\text{RE}_2\text{Cu}_{6-x}\text{Te}_6$ (A = K-Cs; RE = La-Nd). *Chemistry of Materials*, 23, 4910–4919.
- Michel, A. (1966) *Magnetic Phenomena and Structure*, 140 pp. p. Masson.
- Mitchell, K., and Ibers (2002) Rare-Earth Transition-Metal Chalcogenides, 102, 1929–1952.
- Mitchell, K., Huang, F.Q., Caspi, E.N., McFarland, A.D., Haynes, C.L., Somers, R.C., Jorgensen, J.D., Van Duyne, R.P., and Ibers, J.A. (2004) Syntheses, Structure, and Selected Physical Properties of CsLnMnSe_3 (Ln = Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y) and AYbZnQ_3 (A = Rb, Cs; Q = S, Se, Te). *Inorganic Chemistry*, 43, 1082–1089.

- Molina-Mendoza, A.J., Giovanelli, E., Paz, W.S., Nino, M.A., Island, J.O., Evangeli, C., Aballe, L., Foerster, M., van der Zant, H.S.J., Rubio-Bollinger, G., and others (2017) Franckeite as a naturally occurring van der Waals heterostructure. *Nature Communications*, 8, 14409.
- Mueller, C.J., Schwarz, U., and Doert, T. (2012) High-Pressure Syntheses of Lanthanide Polysulfides and Polyselenides $\text{LnX}_{1.9}$ ($\text{Ln} = \text{Gd-Tm}$, $\text{X} = \text{S, Se}$). *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 638, 2477–2484.
- Nanjundaswamy, K.S., and Gopalakrishnan, J. (1983) Preparation, structure, and magnetic properties of isostructural La_3MAIS_7 and La_3MFeS_7 ($\text{M} = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, or Zn}$). *Journal of Solid State Chemistry*, 49, 51–8.
- Oh, G.N., Choi, E.S., Lu, J., Koscielski, L.A., Ward, M.D., Ellis, D.E., and Ibers, J.A. (2012) Syntheses and Characterization of Six Quaternary Uranium Chalcogenides $\text{A}_2\text{M}_4\text{U}_6\text{Q}_{17}$ ($\text{A} = \text{Rb or Cs}$; $\text{M} = \text{Pd or Pt}$; $\text{Q} = \text{S or Se}$). *Inorganic Chemistry*, 51, 8873–8881.
- Ohta, M., Yuan, H., Hirai, S., Uemura, Y., and Shimakage, K. (2004) Preparation of R_2S_3 (R: La, Pr, Nd, Sm) powders by sulfurization of oxide powders using CS_2 gas. *Journal of Alloys and Compounds*, 374, 112–115.
- Oosawa, Y., Gotoh, Y., Akimoto, J., Tsunoda, T., Sohma, M., and Onoda, M. (1992) Three types of ternary selenides with layered composite crystal structures formed in the Pb-Nb-Se System. *Japanese Journal of Applied Physics*, 31, L1096.
- Otero-Diaz, L.C., and Franco, M.A.A. (1985) Electron microscopic and electron diffraction study of the titanium-vanadium-oxygen system in the composition range $(\text{TiV})\text{O}_x$, $x = 1.90\text{--}1.95$. *Anales de Quimica, Serie B: Quimica Inorganica y Quimica Analitica*, 81, 274–84.
- Oviedo, L.N.S., Herrero, A.G., Canovas, A.R.L.L., and Otero-Diaz, L.C. (1998) Incommensurate modulated structure of misfit layer $(\text{SbSe})_{1.16}\text{NbSe}_2$ compound. Vol. 3, pp. 59–60. Institute of Physics Publishing.
- Parise, J.B., and Hyde, B.G. (1986) The structure of atacamite and its relationship to spinel. *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*, C42, 1277–80.
- Patrie, M. (1969) Varieties of the sulfides, Tm_2S_3 and Yb_2S_3 . *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 1600–1.
- Patrie, M., and Flahaut, J. (1967) CaL_2S_4 -type compounds formed by rare-earth elements from holmium to lutetium. *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie D: Sciences Naturelles*, 264, 395–8.
- Patrie, M., Flahaut, J., and Domange, L. (1964) A novel series of sulfur spinels containing rare earth elements or scandium. *Comptes Rendus*, 258, 2585–6.
- Pearson, W.B. (1958) *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys.*, 1044 pp. p. Pergamon Press.
- Pedreño-Sánchez, D. (2007) Pigmentos ecológicos para plásticos y pinturas basados en tierras raras. Proyecto, UCM, Madrid.
- Perrin, M.A., and Wimmer, E. (1996) Color for pure alkali-doped cerium sulfide. A local-density-functional study. *Physical Review B*, 5, 2428–2435.

- Picon, and Cogne. (1931) Study of some sulfides of the rare earths. *Comptes rendus.*, 193, 595–7.
- Predel, B. (1998) S-Tm (Sulfur-Thulium). In O. Madelung, Ed., *Pu-Re – Zn-Zr Vol. 5 J*, pp. 109–110. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg.
- QSTEM: Koch, C. (2002). QSTEM. Determination on of core structures periodicity and point defect density along dislocations. pp175.
- Range, K.J., and Leeb, R. (1975) High pressure modifications of the rare earth sulfides Ln_2S_3 (Ln = lutetium-holmium, yttrium) with uranium sulfide (U_2S_3) structure. *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie*, 30B, 889–95.
- Range, K.J., Gietl, A., Klement, U., and Lange, K.G. (1990a) Structure refinement of Tm_2S_3 -IV, a defect- Th_3P_4 -type high pressure modification of thulium sesquisulfide. *Journal of the Less-Common Metals*, 158, L21–L25.
- Range, K.J., Drexler, H., Gietl, A., Klement, U., and Lange, K.G. (1990b) Tm_2S_3 -V, a corundum-type modification of thulium sesquisulfide. *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*, C46, 487–8.
- Range, K.J., Rau, F., and Klement, U. (1993) Crystal structure of thulium sulfide ($5/7$), Tm_5S_7 . *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 208, 97–8.
- Rao, C.N.R., and Müller, A. (2004) *The Chemistry of Nanomaterials Synthesis, Properties and Applications in 2 Volumes Vols. 1-2*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Rodriguez-Carvajal, J. & Roisnel, (1998).T. FullProf.98 and WinPLOTR :New Windows 95/NT Applications for Diffraction Commission For Powder Diffraction, International Union for Crystallography, New letter N°20. at <<http://www.iucr-cpd.org/Newsletters.htm>>
- Roesky, R., Meerschaut, A., Rouxel, J., and Chen, J. (1993) Structure and electronic transport properties of the misfit layer compound $(\text{LaSe})_{1.14}(\text{NbSe}_2)_2$, “ LaNb_2Se_5 .” *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 619, 117–122.
- Romero, S., Mosset, A., Trombe, J.-C., and Macaudière, P. (1997) Low-Temperature process of the cubic lanthanide sesquisulfides: remarkable stabilization of the $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ phase. *Journal of Materials Chemistry*, 7, 1541–1547.
- Romero, S., Mosset, A., and Trombe, J.C. (1998) Study of some ternary and quaternary systems based on $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ using oxalate complexes: stabilization and coloration. *Journal of Alloys and Compounds*, 269, 98–106.
- Romero, S., Mosset, A., Macaudière, P., and Trombe, J.C. (2000) Effect of some dopant elements on the low temperature formation of $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$. *Journal of Alloys and Compounds*, 302, 118–127.
- Rouxel, J., Meerschaut, A., and Wiegers, G.A. (1995) Chalcogenide misfit layer compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 229, 144–57.

- Rudyck, B.W., and Stoyko, S.S. (2013) Rare-earth transition-metal indium sulfides $\text{RE}_3\text{FeInS}_7$ (RE = La-Pr), $\text{RE}_3\text{CuInS}_7$ (Re=La,Ce), and $\text{La}_3\text{NiInS}_7$. *Journal of Solid State Chemistry*, 208, 78-85
- Rudyk, B.W., Stoyko, S.S., Oliynyk, A.O., and Mar, A. (2014) Rare-earth transition-metal gallium chalcogenides $\text{RE}_3\text{MGaCh}_7$ (M = Fe, Co, Ni; Ch = S, Se). *Journal of Solid State Chemistry*, 210, 79–88.
- Sallavuard, G., and René-A., P. (1971) Sur une synthèse nouvelle de quelques familles de sulfures mixtes à base de lanthanides. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences Paris*, 273, 1428–1430.
- Schleid, T., Lauxmann, P., Graf, C., Bartsch, C., and Doert, T. (2009) Lanthanoiddisulfide – Synthesen und Kristallstrukturen von $\alpha\text{-CeS}_2$, $\alpha\text{-NdS}_2$, $\beta\text{-LaS}_2$, $\beta\text{-CeS}_2$ und $\beta\text{-PrS}_2$ / Rare Earth Metal Disulfides – Syntheses and Crystal Structures of $\alpha\text{-CeS}_2$, $\alpha\text{-NdS}_2$, $\beta\text{-LaS}_2$, $\beta\text{-CeS}_2$, and $\beta\text{-PrS}_2$. *Zeitschrift fuer Naturforschung, B: A Journal of Chemical Sciences*, 64, 189–196.
- Shan-Huo Lin, Jiang-Gao Mao, Guo-Cong Guo, and Jin-Shun Huang (1997) Letter: Synthesis and crystal structure of a new quaternary compound: $\text{La}_3\text{AgSiSe}_7$. *Journal of Alloys and Compounds*, L8–L11.
- Shannon, R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32, 751–767.
- Shi, Y.-F., Chen, Y., Chen, M.-C., Wu, L.-M., Lin, H., Zhou, L.-J., and Chen, L. (2015) Strongest Second Harmonic Generation in the Polar R_3MTQ_7 Family: Atomic Distribution Induced Nonlinear Optical Cooperation. *Chemistry of Materials*, 27, 1876–1884.
- Shindo, D., and Hiraga, K. (1996) *High-Resolution Electron Microscopy for Materials Analysis.*, 208 pp. p. Kyoritsu Shuppan Co., Ltd.
- Shindo, D., and Hiraga, K. (1998) *High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science.*, 190 pp. p. Springer.
- Shmueli, U., and International Union of Crystallography, Eds. (2001) *International tables for crystallography. Vol. B: Reciprocal space*, 2. ed., 593 p. Kluwer Acad. Publ, Dordrecht.
- SingleCrystalTM: a diffraction program for Mac and Windows. (CrystalMaker Software Ltd.), at <www.crystalmaker.com>
- Skoog, D.A., Holler, F.J., and Nieman, T.A. (2003) *Principios de Análisis Instrumental*, 5th ed. McGraw-Hill, Madrid.
- Smaalen, S. van (2007) *Incommensurate crystallography*, 270 p. Oxford University Press, Oxford ; New York.
- Strok, O.M., Daszkiewicz, M., Gulay, L.D., and Kaczorowski, D. (2010) Crystal structure and magnetic properties of $\text{Sm}_3\text{CuGeS}_7$ and $\text{Sm}_3\text{CuGeSe}_7$. *Journal of Alloys and Compounds*, 493, 47–49.

- Sutorik, A.C., Albritton-Thomas, J., Kannewurf, C.R., and Kanatzidis, M.G. (1994) The First Examples of Alkali Metal/Cu/Ce/Chalcogenides: The Layered Heterometallic Compounds KCuCe_2S_6 and $\text{K}_2\text{Cu}_2\text{CeS}_4$. *Journal of the American Chemical Society*, 116, 7706–13.
- Szkoda, I., Vaqueiro, P., Sánchez, R.D., and Powell, A.V. (2009) Ternary Erbium Chromium Sulfides: Structural Relationships and Magnetic Properties. *Inorg. Chem.*, 48, 1284–1292.
- Takeuchi, Y. (1978) “Tropochemical twinning”: a mechanism of building complex structures. *Recent Progress of Natural Sciences in Japan*, 3, 153–81.
- Thompson, J.B., Jr. (1978) Biopyriboles and polysomatic series. *American Mineralogist*, 63, 239–49.
- Tien, V., Flahaut, J., and Domange, L. (1966) Systems formed between the sulfides L(II)S in bivalent rare earths and the sulfides $\text{L}_2\text{(III)S}_3$ of trivalent rare earths. *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques*, 262, 278–81.
- Tilley, R.J.D. (2000) Colour and the Optical Properties of Materials: An exploration of the relationship between light, the optical properties of materials and colour. In *Colour and the Optical Properties of Materials: An exploration of the relationship between light, the optical properties of materials and colour*. p. 17. Wiley, Chichester.
- Tomas, A., Chevalier, R., Laruelle, P., and Bachet, B. (1976) Crystal structure of chromium dierbium tetrasulfide. *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, B32, 3287–9.
- Tritt, T.M., Zhang, B., Gothard, N., He, J., Ji, X., Thompson, D., and Kolis, J.W. (2006) New directions in thermoelectric materials research. Synthesis of nanoscale precursors for “bulk-composite” thermoelectric materials. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 886, 53–63.
- Tritt, T.M., Boettner, H., and Chen, L. (2008) Thermoelectrics: direct solar thermal energy conversion. *MRS Bulletin*, 33, 366–368.
- Trombe, J.C., and Verelst, M. (2001) Stabilization of the $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ phase. *Journal of Alloys and Compounds*, 323–324, 66–69.
- Tutton, A.E.H. (1926) *Crystalline Form and Chemical Constitution*., 264 pp. p. Macmillan & Co.
- Urones-Garrote, E. (2006) Estudio Microestructural de sulfuros metálicos $\text{MS-R}_2\text{S}_3$ (M: Mg, Ca; R: Ce, Nd, Yb). UCM, Madrid.
- Urones-Garrote, E., Gomez-Herrero, A., Landa-Canovas, A.R., Fernandez-Martinez, F., Barajas-Garcia, R., and Otero-Diaz, L.C. (2002) Solid solutions $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14+x}\text{O}_{1-x}$ (Ln: Ce, Nd) as possible pigments. *Journal of Alloys and Compounds*, 344, 199–202.
- Urones-Garrote, E., Gomez-Herrero, A., Landa-Canovas, A.R., Fernandez-Martinez, F., and Otero-Diaz, L.C. (2004) Synthesis and characterization of possible pigments in the Mg-Yb-S system. *Journal of Alloys and Compounds*, 374, 197–201.

- Urones-Garrote, E., Gomez-Herrero, A., Landa-Canovas, A.R., Withers, R.L., and Otero-Diaz, L.C. (2005) Order and Disorder in Rocksalt and Spinel Structures in the MgS-Yb₂S₃ System. *Chemistry of Materials*, 17, 3524–3531.
- Urones-Garrote, Esteban, Gomez-Herrero, A., Landa-Canovas, A.R., and Otero-Diaz, L.C. (2006) An electron microscopy study of new chemically twinned phases in the MgS-Yb₂S₃ system. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1436–1443.
- Urones-Garrote, E., Martinez, F.F., Landa-Canovas, A.R., and Otero-Diaz, L.C. (2006) New inorganic pigments in the Ca-Nd-S system: Stabilization of γ phase. *Journal of Alloys and Compounds*, 418, 86–89.
- Van Landuyt, J., Amelinckx, S., Kohn, J.A., and Eckart, D.W. (1974) Multiple beam direct lattice imaging of the hexagonal ferrites. *Journal of Solid State Chemistry*, 9, 103–19.
- Varadé-López, R. (2010) Sulfuros Metálicos de tierras raras como pigmentos ecológicos. Universidad Complutense de Madrid, Madrid.
- Vasilyeva, I.G., and Belaya, S.V. (1999) Sulfur Nonstoichiometry of PrS₂: A Series of New Sulfur-Deficient Phases. *Journal of Solid State Chemistry*, 146, 211–216.
- Vasilyeva, I.G., and Nikolaev, R.E. (2010) The La₂S₃-LaS₂ system: Thermodynamic and kinetic study. *Journal of Solid State Chemistry*, 183, 1747–1751.
- Vasilyeva, I.G., Ayupov, B.M., Vlasov, A.A., Malakhov, V.V., Macaudière, P., and Maestro, P. (1998) Color and chemical heterogeneities of gamma-[Na]-Ce₂S₃ Solid Solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 268, 72–77.
- Wadsley, A.D. (1964) Inorganic non-stoichiometric compounds. In Maldecorn L (ed) *Non-Stoichiometric Compounds.*, Academic Press, New York , pp 98–209.
- Webb, A.W., and Hall, H.T. (1970) High-pressure synthesis of rare earth polysulfides. *Inorganic Chemistry*, 9, 1084–90.
- Wiegers, G.A., and Meerschaut, A. (1992) Misfit layer compounds (MS)_nTS₂ (M=Sn,Pb,Bi, T rare earth Metals; T=Nb,Ta,Ti,V;Vr; 1.08. In *Incommensurate Sandwiched Compounds* pp. 101–173. Trans Tech Publications.
- Williams, D.B., and Carter, C.B. (2009a) *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*, 2. ed., 760 p. Springer, New York.
- (2009b) *Transmission electron microscopy:: a textbook for materials science. Pt. 4: Spectrometry*, 2. ed., 581 p. Springer, New York.
- Withers, R.L., Otero-Diaz, L.C., and Thompson, J.G. (1994) A TEM study of defect ordering in a calcium yttrium sulfide solid solution with an average NaCl-type structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 111, 283–93.
- Withers, R.L., Urones-Garrote, E., and Otero-Diaz, L.C. (2007) Structured diffuse scattering, local crystal chemistry and metal ion ordering in the (1 - x) MgS· (x/3) Yb₂S₃, 0 ≤ x ≤ ~ 0.45, “defect” NaCl system. *Philosophical Magazine*, 87, 2807–2813.

Witz, C., Huguenin, D., Lafait, J., Dupont, S., and Theye, M.L. (1996) Comparative optical studies of Ce_2S_3 and Gd_2S_3 compounds. *Journal of Applied Physics*, 79, 2038–2042.

xHREMTM simulation program:

Ishizuka, K., Uyeda, N., (1977) A New Theoretical and Practical Approach to the Multislice Method, *Acta Cryst.* A33, 740-749.

Ishizuka K., (1980) Contrast Transfer of Crystal Images in TEM, *Ultramicrosc.* 5 55-65

Ishizuka K., (1982) Multislice Formula for Inclined Illumination, *Acta Cryst.* A38 773-779.

Ishizuka, K., (2001). A practical approach for STEM image simulation based on the FFT multislice method, *Ultramicrosc.* 90 71-83

Ishizuka, K. (2001) ‘Prospects of atomic resolution imaging with an aberration-corrected STEM’, *J. Electron Microsc.* 50 291-305. at <<http://www.hremresearch.com/>>

X’Pert High Score Plus: (2006). Almelo, B. V. V 2.1.1 PANalytical.

Yuan, H., Zhang, J., Yu, R., and Su, Q. (2009) Synthesis of rare earth sulfides and their UV-vis absorption spectra. *Journal of Rare Earths*, 27, 308–311.

Zachariasen, W.H. (1949) Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. VI. The Ce_2S_3 - Ce_3S_4 type of structure. *Acta Crystallographica*, 2, 57–60.

Zelenina, L.N., Chusova, T.P., and Vasilyeva, I.G. (2010) Thermodynamic investigation of the systems LnSe_2 - $\text{LnSe}_{1.5}$ (Ln = La, Nd). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 101, 59–62.

Zhang, Y., and Franzen, H.F. (1991) A single crystal structure determination of $\text{Tm}_{15}\text{S}_{22}$ - a new thulium sulfide. *Journal of the Less-Common Metals*, 168, 377–82.

Zhang, Y., Franzen, H.F., and Harbrecht, B. (1990) Synthesis, crystal structure and magnetic properties of thulium sulfide (Tm_8S_{11}). *Journal of the Less-Common Metals*, 166, 135–40.

Zhong-Yan, Z., Bin-Wen, L., Hui-Yi, Z., Xiao-Ming, J., Ming-Jiang, Z., Fa-Kun, Z., and Guo-Cong, G. (2012) Syntheses and Single-crystal Structures of $\text{Ln}_3\text{Sn}_{0.25}\text{GeS}_7$ (Ln=La,Sm). *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 31, 1135–1139.

VI. ANEXOS

Lista de Acrónimos

ABF	Annular Bright Field	Detector anular de campo claro
ADF	Annular Dark Field	Detector anular de campo oscuro
BSE	Back Scattered Electrons	Electrones retrodispersados
CBED	Convergent Beam Electron Diffraction.	Difracción de electrones de haz convergente.
CCD	Charge Coupled Device.	Dispositivo de carga acoplada.
CT	Chemical Twinning	Maclado químico (a nivel de celda unidad)
CW	Curie-Weiss	Curie-Weiss
DDP	Digital Diffraction Pattern.	Diagrama de difracción digital
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy.	Espectroscopía de pérdida de energía de electrones.
FFT	Fast Fourier Transform	Transformada de Fourier
FEG	Field Emission Gun.	Fuente de emisión de campo.
HAADF	High Angle Annular Dark Field.	Detector anular de campo oscuro a altos ángulos
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database	Base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas.
RWF	Radial Wiener Filtered	Filtrado radial de tipo Wiener
SAED	Selected Area Electron Diffraction.	Difracción de electrones de área seleccionada
SAEDP	Selected Area Electron Diffraction Pattern	Difractograma de electrones de área seleccionada
SE	Secondary Electrons	Electrones Secundarios
SEM	Scanning Electron Microscopy.	Microscopía electrónica de barrido
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy.	Microscopía electrónica de transmisión y barrido.
TEM	Transmission Electron Microscopy.	Microscopía electrónica de transmisión.
XEDS	X-ray Energy Dispersive Spectroscopy.	Espectroscopía de energía dispersada de rayos X.

XRD	X-RayDifracction.	Difracción de rayos X
XRPD	X-Ray Powder Difracction.	Difracción de rayos X de polvo

Lista de publicaciones

Varadé López,R., Gómez- Herrero,A., Ávila Brande,A., Otero-Díaz, L. C. (2016) Electron Microscopy Study of Nd doped Misfit Layer Structures in the Pb-Nb-Se System, Microscopy and Microanalysis, 22 (Suppl 3), 1864 doi:10.1017/S1431927616010163

Varade-Lopez, R., Avila-Brande, D., Urones-Garrote, E. & Otero-Diaz, L. C., (2015) Transmission electron microscopy study of the MgS-Tm₂S₃ system. Journal of Solid State Chemistry, 229, 336–341.

Urones-Garrote, E., Avila-Brande, D., Varade-Lopez, R., Fernandez-Martinez, F. & Otero-Diaz, (2012) L. C. Stabilization of the γ form of the rare earth sesquisulfides at lower temperature by doping with Calcium. Solid State Science, 14, 897–902.

Varadé López, R., Gómez- Herrero, A., Ávila Brande,A., Otero-Díaz, L. C. Electron Microscopy Study on de quaternary misfit layer [(Nd,Pb)Se]_{1.14}(NbSe₂)₂ and {(Nd,Bi)S}_{1.24}CrS₂. *In preparation for*: Microscopy and Microanalysis, (2017)

Varadé López, R., Gómez- Herrero, A., Ávila Brande, A., Gallardo- Amores, J. M., Otero-Díaz, L. C. Electron Microscopy Study of Thulium – Sulfur system *In preparation for*: Journal of Solid State Chemistry, (2017)

Comunicaciones a congresos

Título del trabajo: Electron Microscopy Study of Nd doped Misfit Layer Structures in the Pb-Nb-Se System

Nombre del congreso: Microscopy & Microanalysis meeting (Póster)

Ciudad de celebración: Columbus, Ohio (EEUU)

Fecha de celebración: 24/07/2016

Fecha de finalización: 28/07/2016

Título del trabajo: Estudio Nanoestructural del sistema Tulio-Azufre (Póster)

Nombre del congreso: XXXV Reunión Bienal RSEQ

Ciudad de celebración: A Coruña, Galicia, España

Fecha de celebración: 19/07/2015

Fecha de finalización: 23/07/2015

Luis Carlos Otero Díaz; Rebeca Varadé López; David Ávila Brande; Adrián Gómez Herrero; José Manuel Gallardo Amores.

Título del trabajo: ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DE LOS SULFUROS CUATERNARIOS $\text{Nd}_6\text{Mn}_x[\square]_{2-x}\text{M}_2\text{S}_{14}$ (M:Al,Ga; \square : vacante) (Póster)

Nombre del congreso: 16ª Reunión Científica Plenaria de Química Inorgánica, 10ª Reunión Científica Plenaria de Química del Estado Sólido

Ciudad de celebración: Almería, Andalucía, España

Fecha de celebración: 15/06/2014

Fecha de finalización: 18/06/2014

Título del trabajo: DETERMINACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA EN EL SISTEMA SULFURO DE MAGNESIO-TULIO MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA (Póster)

Nombre del congreso: XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química

Ciudad de celebración: Santander, Cantabria, España

Fecha de celebración: 15/09/2013

Fecha de finalización: 18/09/2013

Electron Microscopy Study of Nd doped Misfit Layer Structures in the Pb-Nb-Se System

R. Varadé López¹, A. Gómez- Herrero², D. Ávila Brande¹, L. C. Otero-Díaz¹

¹Dpto. Química Inorgánica I, F. CC Químicas, Univ. Complutense, E-28040, Madrid, Spain

²Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME), E-28040, Madrid, Spain.

The so called misfit compounds are a group of compounds that can be formulated as $(AX)_{1+\delta}(BX_2)_n$ where A=Sn, Sb, Bi, Pb; Rare earth; B= Ti, V, Nb, Ta, Cr and X=S,Se. The crystal structure of this kind of compounds can be described as two sublattices interpenetrated. The first one, (AX), with pseudo-tetragonal symmetry (Q), can be described as two atoms thick layers along the [100] of the rock salt type. The second one, $(BX_2)_n$, is a three atoms thick layer with pseudo orthohexagonal (H) symmetry and it retains the structure of the parent chalcogenide. Both sublattices have at least one direction of non-commensurability [1]. Being this fact of great basic interest because of the crystallography involved in their modulated structures which is often known as crystallography of the second generation. In addition some of these compounds exhibit interesting electric (charge transfer between the layers), magnetic and thermoelectric properties. The structures and physical properties of the compounds with general $(PbSe)_{1+\delta}(NbSe_2)_n$ $n=1,2,3$ have already been reported [2,3] showing superconductivity below 5K.

We present here the structural characterization of the misfit layer compound $(Pb,Nd)_{\sim 1.14}(NbSe_2)_2$ using mainly electron microscopy and X-Ray powder data. Our aim in this study is the replacement of some lead for neodymium in the PbSe layers. The sample, with nominal composition $Pb_{0.5}Nd_{0.5}Nb_2Se_5$, has been synthesized from the elements in an evacuated silica ampoule. The treatment was performed at 773K for two hours and then annealed 28 days at 1273K. SEM study shows that two types of particles are present. The platelet shaped ones correspond to the quaternary misfit compound and to $NbSe_2$. The needle shape particles are niobium selenide ($NbSe_3$) (fig. 1a). The XRPD shows strongest reflections that can be associated to the (00l) planes of the layer-type of crystal (fig. 1b). The average composition from XEDS data from eleven crystals is $Pb_{0.53(3)}Nd_{0.54(2)}Nb_{2.13(6)}Se_{5.14(1)}$. The SAED patterns from lamellae crystals taken along the stacking direction, [001], show two types of reflections (figure 2a). The more intense are associated with the two basic sublattices (Q,H) and the weakest to the modulation. Along the misfit direction [100], the coincidence between sublattices correspond to 4 (Q) ~ 7(H) (fig. 2b). Aberration corrected HRTEM was applied to explore the possible order/disorder between Pb and Nd. No order has been found. STEM ADF micrograph in [100] zone axis (fig 3a) shows an alternate stacking of 1x(Pb,Nd)Se (Q) and 2x($NbSe_2$) (H) layers along the stacking direction. ADF micrographs along [110]_Q shows stacking faults in the Q sublattice. From the SAED patterns and the data from XRPD, the unit cell parameters have been calculated, $a_Q=0.585(8)$ nm $a_H=0.337(3)$ nm $b_{Q,H}=0.58(1)$ nm $c_{Q,H}=1.85(5)$ nm $\alpha=90^\circ$ $\beta=90^\circ$ $\gamma=90.82(5)^\circ$ $(1+\delta)=1.14(1)$. An ideal polyhedral structural model for this new bilayer phase $\approx [(Pb_{0.46}Nd_{0.47})Se]_{1.14}(Nb_{1.07}Se_2)_2$ is presented in fig 3c, it is built by layers of edge sharing polyhedra, $\{NbSe_6\}$ trigonal prisms (green) and $\{(Pb,Nd)Se_5\}$ square pyramids (blue) [4].

References:

- [1] "Incommensurate Sandwiched Layered Compounds", Mat. Sci. Forum, Vol 100&101. (1992), ed. A. Meerschaut, (Trans. Tech. Publ.)
- [2] C. Heideman, N. Nyugen, J. Hanni, J. Solid State Chem. 1701-1706 (2008) 181.
- [3] Y. Oosawa, Y. Gotoh, J. Akimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L1096.

[4] The authorsthank the CNME for facilities. This work was supported by the MINECO, project MAT2013-44964-R- Spanish Government Research Grants.

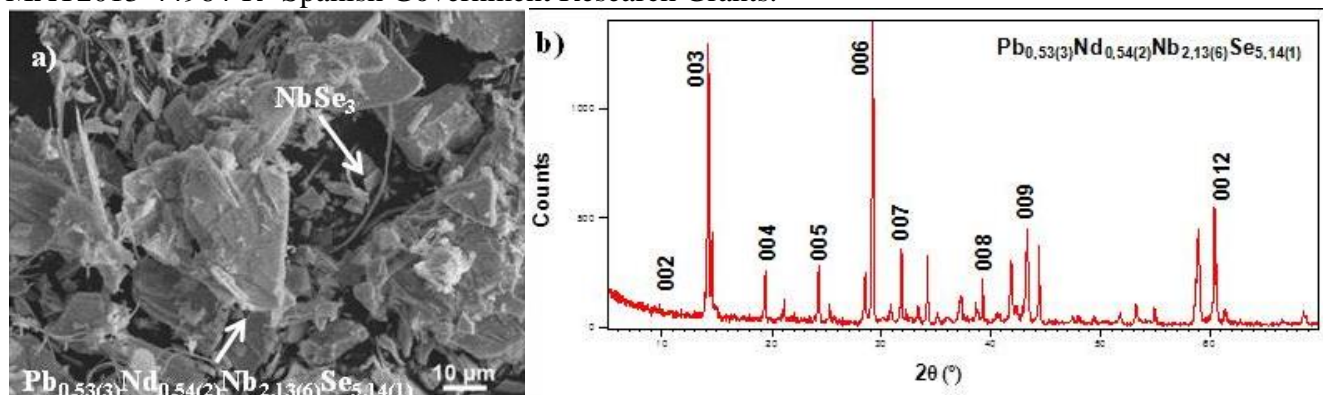


Figure 1. a) SEM micrograph. b) Experimental powder diffraction pattern from the sample. Only (00l) reflections are indexed.

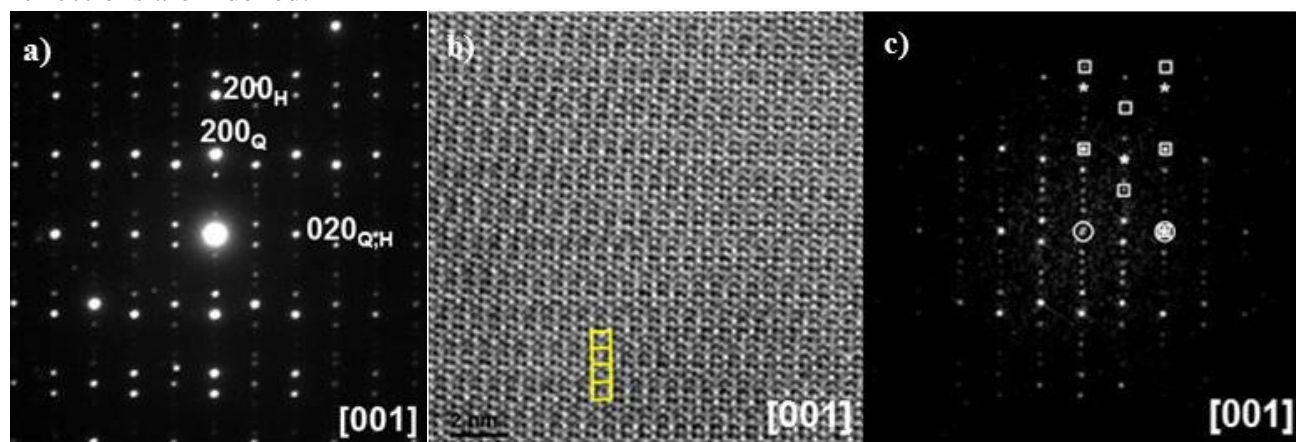


Figure 2. a) SAED pattern taken along the stacking direction [001]. b) Corresponding HRTEM micrograph with the supercell 4Q marked in yellow, see modulation at glazing incidence c) FFT from the micrograph, Q reflections are marked with a square, H reflections are marked with a star and common reflections are marked with a circle.

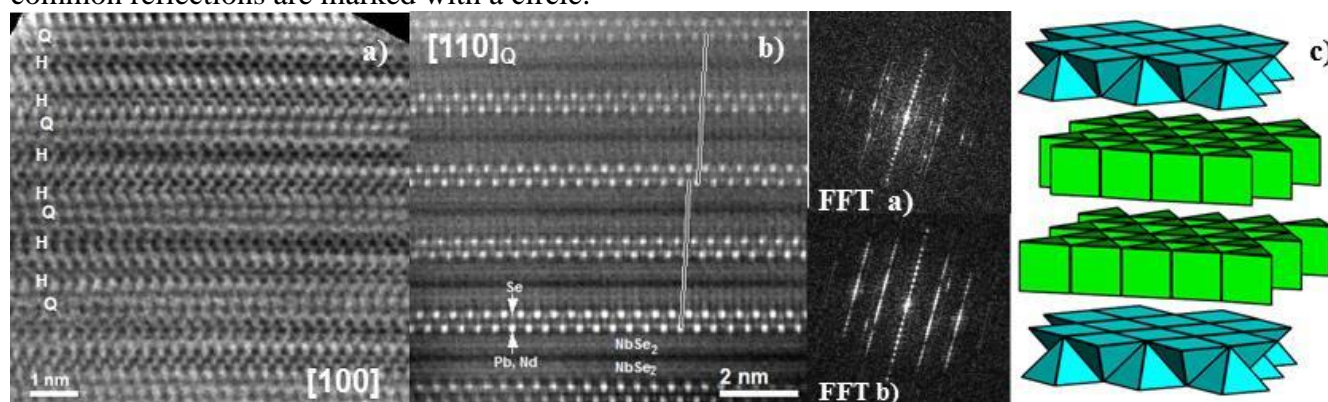


Figure 3. a) STEM ABF micrograph along [100] where the sequence QHH, QHH layers are clearly resolved. b) ADF micrograph, sublattice Q oriented in [110] direction. No cationic order can be appreciated; however stacking faults are observed and indicated by the shift between bars. Heavy bright dots are Pb-Nd atoms. a) and b) FFT's. c) Structural model for the new bilayer $\approx [(Pb_{0.46}Nd_{0.47})Se]_{1.14}(Nb_{1.07}Se_2)_2$ phase.

Transmission electron microscopy study of the $\text{MgS-Tm}_2\text{S}_3$ systemR. Varadé-López^a, D. Ávila-Brandé^a, E. Urones-Garrote^{b,*}, L.C. Otero-Díaz^a^a Departamento de Química Inorgánica, Universidad Complutense, Madrid E-28040, Spain^b Centro Nacional de Microscopía Electrónica, Universidad Complutense, Madrid E-28040, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 January 2015

Received in revised form

1 June 2015

Accepted 7 June 2015

Available online 20 June 2015

Keywords:

Ternary sulfides

Chemical-twinned phases

NaCl-type derivatives

Transmission Electron Microscopy

Extended defects.

ABSTRACT

This work presents the structural–microstructural characterization of the NaCl-derivative $\text{MgS-Tm}_2\text{S}_3$ system, which can be formulated by the expression $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Tm}_{(2/3)x}\square_{(1/3)x}\text{S}$ ($\square \rightarrow$ cation vacancy). Transmission electron microscopy observations show the transition between NaCl-type and spinel-type structures when $0 \leq x \leq 0.75$. The increase of Tm content in the solid solution provokes the increase of the spinel-type phase proportion, which intergrows with the NaCl-type crystals. When $x \geq 0.75$, some phases derived from NaCl-type structure through the chemical twinning at the unit cell level crystallographic operation are observed, such as CT- MgTm_2S_4 and CT- MgTm_4S_7 . The existence and nature of the extended defects observed along the c direction of these structures are characterized by means of Scanning-Transmission electron microscopy high-angle dark field imaging, which allows observing the presence of quasi ordered crystals with new possible complex stoichiometries at atomic resolution.

© 2015 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

The preparation of $\text{MS-RE}_2\text{S}_3$ solid solutions ($\text{M}=\text{Ca}$ or Mg ; $\text{RE}=\text{rare earth element}$) is well documented [1,2]. These solutions are normally extensive for heavy lanthanides (Dy to Lu) and Y, presenting NaCl-type structure compounds. The ideal solid solution mechanism in these systems can be the following: $3\text{M}^{2+} \rightarrow 2\text{RE}^{3+} + \square$ ($\square=\text{cation vacancy}$), so that the generation of cation vacancies is an important feature in the structural behavior. When the concentration of rare earth element is formally increased, different structural evolutions have been observed. For example, in the $\text{CaS-Y}_2\text{S}_3$ system, X-ray diffraction (XRD) experiments indicated the existence of a widely non-stoichiometric NaCl-type solid solution [3,4]. At higher Y concentration, a rhombohedral structure (derived from NaCl-type) was identified by means of electron diffraction [5]. In the case of the $\text{CaS-Yb}_2\text{S}_3$ system, a 2-fold NaCl-type superstructure is observed when the rare earth element concentration is increased in the solid solution [6,7]. When $\text{M}=\text{Mg}$, the solid solutions present NaCl-type structure, until the MgRE_2S_4 composition, when spinel-type structure compounds are reported [8]. However, the detailed structural evolution of the $\text{MgS-Yb}_2\text{S}_3$ system via transmission electron microscopy (TEM) [9] revealed the existence of diffuse scattered

intensity in the selected-area electron diffraction (SAED) patterns of NaCl-type crystals with low Yb concentration. Besides, the presence of spinel-type structure defects within the NaCl-type matrix indicated the continuous transition from NaCl to spinel-type structure as Yb concentration was increased, via short range order effects in the cation sub-lattice [10]. When the concentration of Yb is higher than the MgYb_2S_4 sulfospinel composition, new phases are observed [11], such as MgYb_2S_4 (orthorhombic, different to spinel-type), $\text{Mg}_3\text{Yb}_8\text{S}_{15}$, $\text{Mg}_2\text{Yb}_6\text{S}_{11}$ and MgYb_4S_7 . Their structure can be described as derived from NaCl-type by the crystallographic operation named chemical twinning (CT) at the unit cell level [12,13]. It consists on the regular and repeated reflection twinning on the $\{113\}$ planes of the NaCl-type parent structure, generating trigonal prisms in the planes perpendicular to $[113]_{\text{NaCl}}$, sharing their triangular faces. The frequency of these twin planes is responsible for the stoichiometry of each phase, and the thickness and ordering of the NaCl-type blocks at each side of the twin planes account for the c lattice parameter. Fig. 1 displays the idealized crystal structure of one of these CT phases. The CT operation produces homologous series in different systems, such as in the case of lillianite ($\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$) [14]. Several phases with this CT-type structures have been reported in different systems, such as Mn-Y-S [15], Cr-Er-S [16,17] or Mn-Er-S [18,19]. Binary sulfides, such as Tm_8S_{11} [20], several polymorphous modifications of Tm_2S_3 [21] and oxides [22,23] whose structures can be derived from NaCl-type through CT have also been reported. More recently, the crystal chemistry of these complex Tm sulfides has been re-analyzed by Borisov et al. [24].

* Corresponding author.

E-mail addresses: rebeca.varade@ucm.es (R. Varadé-López),
davilabr@ucm.es (D. Ávila-Brandé),
esteban.uronos@pdi.ucm.es (E. Urones-Garrote), carlos1@ucm.es (L.C. Otero-Díaz).

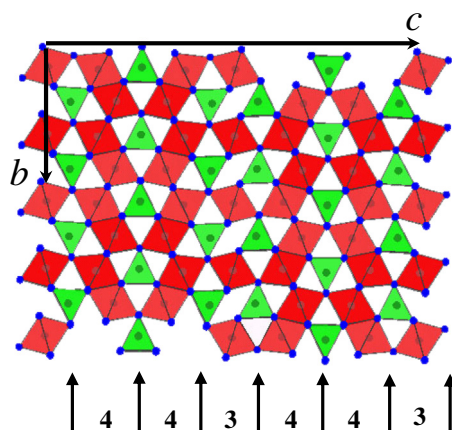


Fig. 1. Ideal crystal structure of $M_2RE_6S_{11}$ phase along the $[100]$ direction. NaCl-type blocks are depicted in red and trigonal prisms at the twin planes are depicted in green. This phase presents a (4,4,3,4,4,3) twin sequence, proportional to the number of $d(113)_{NaCl}$ along the c lattice parameter. The unit cell is indicated in the figure. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 1

Refined lattice parameters of the different phases presenting NaCl or spinel-structure (* means that the lattice parameter was measured from SAED patterns and could not be refined because of the low percentage of the phase in the sample)

x	Nominal composition	Structure type(s)	a (nm)
0.10	$Mg_{0.90}Tm_{0.07}□_{0.03}S$	NaCl	0.523(8)
0.20	$Mg_{0.80}Tm_{0.13}□_{0.07}S$	NaCl	0.526(2)
		Spinel	1.13*
0.30	$Mg_{0.70}Tm_{0.20}□_{0.10}S$	NaCl	0.5307(4)
		Spinel	1.097(1)
0.45	$Mg_{0.55}Tm_{0.30}□_{0.15}S$	NaCl	0.5346(7)
		Spinel	1.098(1)
0.75	$Mg_{0.25}Tm_{0.5}□_{0.25}S < > MgTm_2S_4$	Spinel	1.097(1)

In this work we are presenting the structural and micro-structural characterization of the MgS – Tm_2S_3 system, mainly through TEM and Scanning TEM (STEM) techniques. This solid solution can be described as $Mg_{(1-x)}Tm_{(2/3)x}□_{(1/3)x}S$, following the mechanism proposed above. The composition range has been extended from $x=0$ (MgS) to $x=1$ (Tm_2S_3).

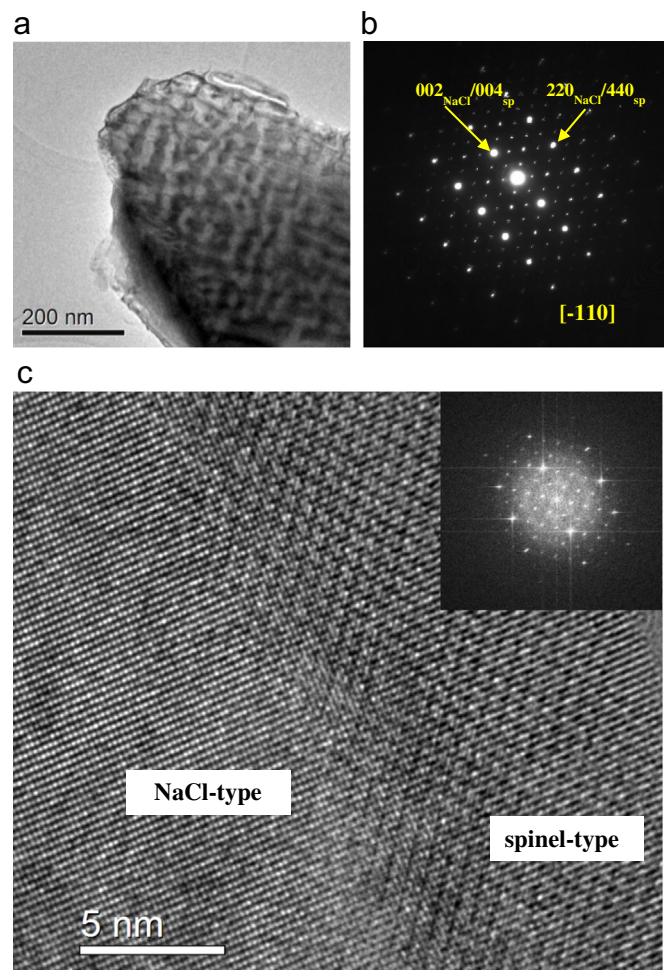


Fig. 3. (a) Low-magnification TEM image from a crystal with $x=0.30$ presenting intergrowth of spinel and NaCl-type phases; (b) corresponding SAED pattern along the $[-110]$ common direction; (c) HRTEM image where both phases are clearly observed. Notice the almost continuous interface between both structures.

2. Materials and methods

The samples were prepared from the nitrates, $Mg(NO_3)_2 \times 6H_2O$ and $Tm(NO_3)_3 \times 5H_2O$, in the corresponding stoichiometric proportions. They were placed in graphite crucibles

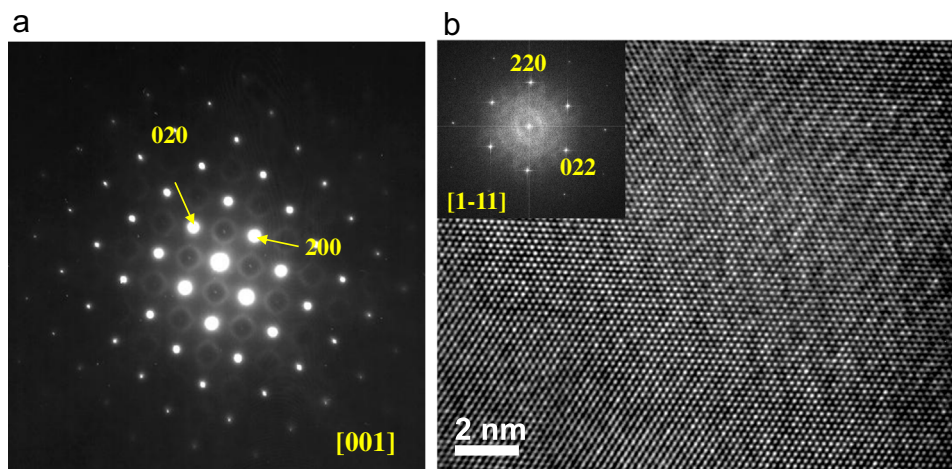


Fig. 2. (a) SAED pattern along $[001]$ of a NaCl-type crystal belonging to the $x=0.30$ sample. Observe the intense diffuse scattered intensity between the diffraction maxima. Note the presence of a relatively sharp diffraction spot inside the diffuse ring, which can be attributed to 220 reflection of spinel structure. (b) HRTEM image of the same sample along the $[1-11]$ orientation of a NaCl-type crystal.

Table 2
Lattice parameters of the studied CT phases refined from XRD data.

CT-Phase	Space group	<i>a</i> (nm)	<i>b</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	β (deg)
MgTm ₂ S ₄	Cmcm	0.371(1)	1.252(9)	1.265(1)	–
MgTm ₄ S ₇	C2/m	1.26(2)	0.373(8)	1.14(1)	105(2)

inside a tubular furnace, where they were treated with H₂S(10%)/Ar (50 cm³/min) and Ar bubbling in CS₂ (20 cm³/min). The reaction temperature was kept at 773 K for 1 h and then raised to 1273 and kept for 1 h more. Then, after cooling and grinding, a new treatment of 5 h at 1273 K followed.

XRD data were acquired using a Siemens D5000 diffractometer (CuK α radiation) in the $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$ range. Specimens for TEM observations were prepared from powders ultrasonically dispersed in butanol. One drop of each suspension was placed on copper grids covered with a holey carbon film. A Philips CM200FEG microscope was used for electron diffraction patterns (tilt capacity $\pm 30^\circ$), equipped with an EDAX DX4 microanalysis system for EDS (energy dispersive spectroscopy). High-resolution TEM (HRTEM) images were acquired with a JEM 3000F microscope (point resolution of 0.17 nm) fitted with a STEM unit and a high-angle annular dark-field (HAADF) detector (collection angle ~ 60 mrad). Due to the preferential cleavage of the CT-type crystals, the short axis of the structures under study, where the twin slabs sequence is revealed, could not be observed because they were normally beyond the tilt capacities of the JEM 3000F microscope (double-tilt specimen holder: $\pm 20^\circ$). Therefore, the corresponding samples were embedded in epoxy resin and thin slices were obtained with an ultramicrotome for HRTEM observations. Crystals close to the short axis orientation could be found in this way.

3. Results and discussion

TEM observations of the samples with $0.10 \leq x \leq 0.45$ revealed

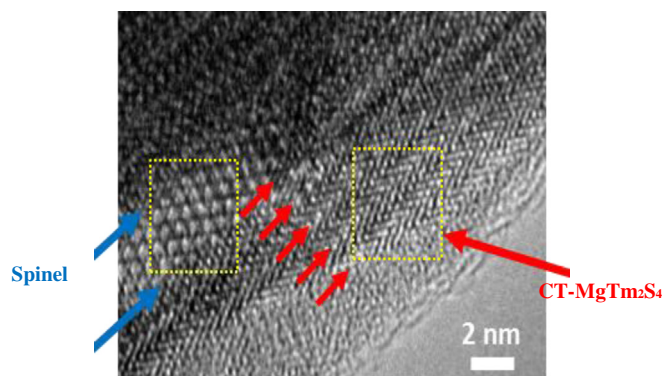


Fig. 5. HRTEM image showing the intergrowth of spinel and CT-type MgTm₂S₄. The spinel area (between blue arrows) has a width of ~ 3 nm. The red arrows are marking the positions of the twin planes in the CT-type structure. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

the presence of NaCl-type structure crystals whose composition (measured with EDS) was very close to the nominal one. The lattice parameter of the different samples was refined from XRD data and it increases with the increasing Tm content as it is displayed in Table 1. The selected area diffraction (SAED) patterns of the NaCl-type crystals present an intense and well-defined diffuse scattered-intensity (see Fig. 2a and Supporting Information (SI) Fig. 1a). This can be attributed to short-range effects in the cation sub-lattice, as it was also observed and described in the Mg–Yb–S system [9,10]. The HRTEM images of this sort of crystals show mottled contrast (see HRTEM image in Fig. 2b along [1–11] and Fig. SI-1b along [001]), also typical of short-range order effects. The introduction of Tm in the NaCl-type matrix, with the generation of cation vacancies, induces the continuous transition into spinel-type structure. Thus, the TEM observations indicate the presence of crystals who present the intergrowth of both structural types when the nominal composition is $x > 0.10$. The basic framework of NaCl and spinel-type structures is the atacamite structure [25],

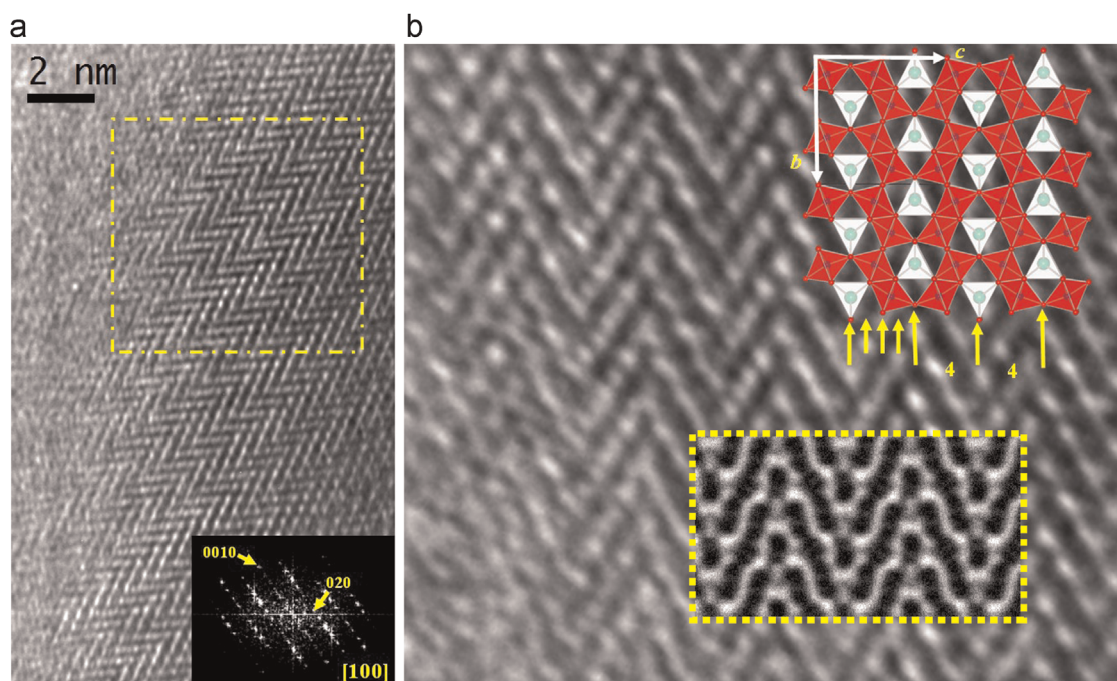


Fig. 4. (a) HRTEM image of a CT-MgTm₂S₄ crystal along [100] direction. The corresponding FFT is inset; (b) Enlargement of the area squared in (a). The idealized model of the CT twinning structure is superimposed, indicating the twin slabs sequence (4x₁₁₃NaCl + 4x₁₁₃NaCl) along the *c* axis. The corresponding simulated image (defocus –30 nm and thickness 5 nm) is also inset, showing good correspondence with the experimental one. (see Fig. SI-3 a for the whole set of simulations).

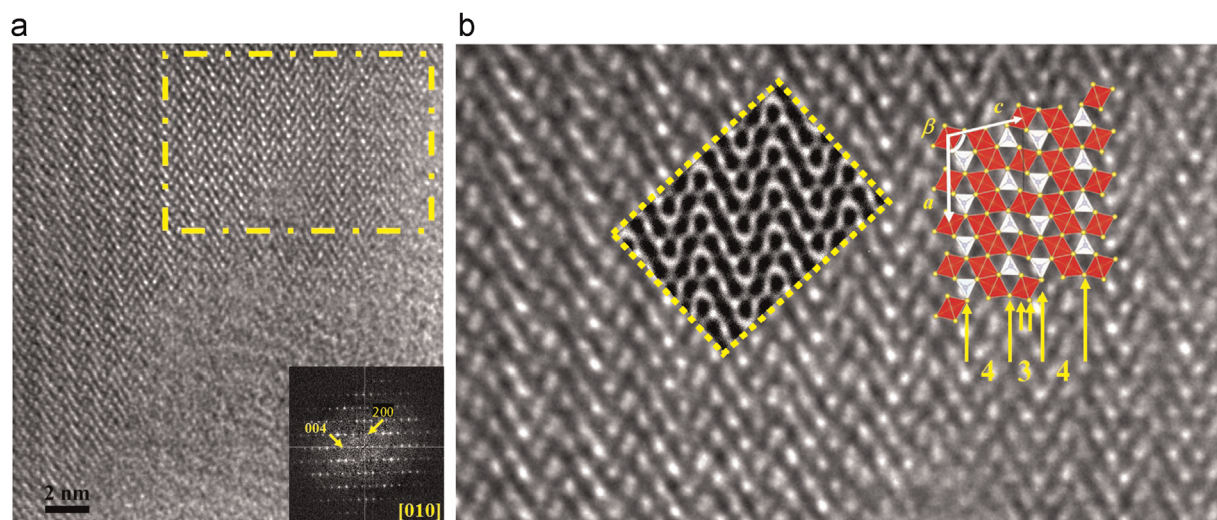


Fig. 6. (a) HRTEM image of a CT-MgTm₄S₇ crystal along [010] direction. The corresponding FFT is inset; (b) Enlargement of the area squared in (a). The idealized model of the CT twinning structure is superimposed, indicating the twin slabs sequence along the c axis. The corresponding simulated image (defocus –30 nm and thickness 7 nm) is also inset, showing good correspondence with the experimental one. (see Fig. SI-3b for the whole set of simulations).

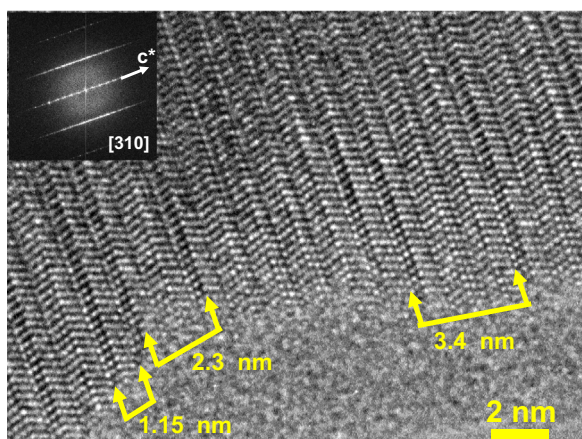


Fig. 7. HRTEM image from a crystal belonging to the CT-MgTm₂S₄ sample, which exhibits extended defects along the c direction. The corresponding FFT is inset.

which justifies the observed continuous transition between them. It would imply the gradual introduction of local tetrahedra as x increases, i.e., formation of spinel structure.

As the Tm content is increased in the system a higher quantity

of spinel-type phase is observed. Their EDS measured composition is always very close to the MgTm₂S₄ ($x=0.75$) sulfospinel, except when $x=0.75$ as it will be reported later.

An example of this type of crystals is displayed in Fig. 3a, where darker and brighter zones are present. The spinel-type structure is located in the darker areas since it presents a higher average atomic number value. The SAED pattern in Fig. 3b shows the intergrowth of both structure types as well as the HRTEM image of Fig. 3c, both along the common $[-110]$ direction. When studying the Mg–Yb–S system, the spinel-type phase started to grow in the NaCl-type matrix at higher Yb contents ($x\sim 0.20$) and in the form of line defects [9]. Crystals with large intergrowing areas of both structure types were only observed at relatively high Yb content ($x\sim 0.45$). Another remarkable difference between Mg–Tm–S system and the Yb case is the absence of spinel-type structure with cation excess in its composition in the former solid solution.

Two different structure types were found in the sample with nominal composition $x\sim 0.75$ (Mg_{0.25}Tm_{0.5}□_{0.25}S < > MgTm₂S₄). As it is already displayed in Table 1, one of them presented spinel-type structure. EDS analysis of several crystals of this phase yielded an average composition of Mg_{0.69(1)}Tm_{2.20(1)}S₄. TEM observations allowed the detection of crystals with CT-type structure, in this case the CaTi₂O₄-type [26]. The main zone axis SAED pattern,

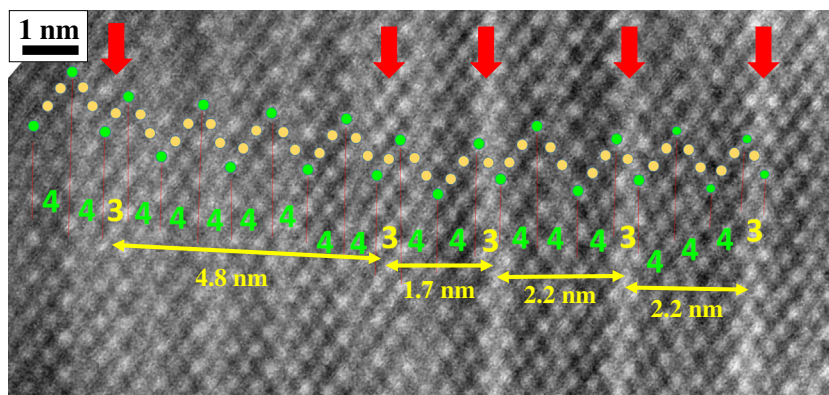


Fig. 8. Wiener-Filtered STEM-HAADF image of a crystal of the sample CT-MgTm₂S₄ along the [100] direction presenting defects of (3) slab sequences along c-axis direction (marked with red arrows in the image). The green dots represent the prisms occupied by Tm and the yellow ones represent the arrangement of octahedra occupied by Mg and Tm. Note that the higher intensity of the atomic columns corresponding to the octahedron located between two prisms in the (3) slab, suggests an enrichment in Tm of this position. The observed contrast is in agreement with the corresponding simulated image (see Fig. SI-4). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

along [100], is shown in Fig. SI-2 a. It presents orthorhombic symmetry (space group $Cmcm$) and a (4,4) twin sequence following the terminology previously introduced in Fig. 1. The average EDS composition of this CT-phase was $Mg_{1.14(3)}Tm_{1.91(2)}S_4$, indicating that slight variations in the Mg/Tm ratio can be accommodated either by intermixing of Tm^{3+} and Mg^{2+} in the octahedral position, the formation of different twinned phases or both. Starting with SAED patterns, the lattice parameters of this phase were refined with XRD data (see Table 2). A HRTEM image of a well ordered CT- $MgTm_2S_4$ crystal is shown in Fig. 4a, together with the corresponding optical diffractogram (Fast Fourier Transform-FFT) along the short axis of the structure, i.e., [100] direction. The idealized structure is superimposed on the experimental image in Fig. 4b, where the $\{(Mg,Tm)S_6\}$ octahedra are displayed in red and the $\{(Tm)S_{6+2}\}$ bi-capped trigonal prisms in the twin planes are displayed in white (the caps were excluded from the model for clarity).

Further TEM examinations of the $x=0.75$ sample indicated the existence of areas where an intergrowth of spinel and CT-type crystals can be observed.

The HRTEM image in Fig. 5 shows a CT- $MgTm_2S_4$ crystal along the [100] direction with a small area of spinel-type structure along the [110] direction. Both structures intergrow through the (020) planes of the CT-phase and the (1 –1 –1) planes of the spinel-type phase.

The observation of the previously described CT phase raised the possibility of preparing related phases with different stoichiometry, as it was indicated in the introduction section for other systems. Therefore, the nominal composition $MgTm_4S_7 < > Mg_{0.14}Tm_{0.57}S_{0.29}$, with $x=0.86$, was prepared. TEM observations together with XRD data indicated the presence of the CT- $MgTm_4S_7$, with the Y_5S_7 -type structure [26], which can be described as a CT phase with (4,3) twin slabs sequence. The information from SAED patterns (see the main zone axis, [010], SAED pattern in Fig. SI-2b) and XRD allowed refining the lattice parameters of the CT- $MgTm_4S_7$ phase, which presents monoclinic symmetry and $C2/m$ space group (see Table 2). The twin sequence is directly imaged along the [010] direction as it is shown in the HRTEM micrographs of Fig. 6, taken from a well-ordered crystal.

The idealized crystal structure model is superimposed on the HRTEM image, displaying the $\{(Mg,Tm)S_6\}$ octahedral in red and the $\{(Tm)S_6\}$ trigonal prisms in white. EDS analyses indicate the composition is very close to the nominal one.

Both a and b lattice parameters in the presented CT-phases are common (see Table 2) and the difference in the c parameter accounts for the twin slabs sequences, (4,4) for $MgTm_2S_4$ and (4,3) in $MgTm_4S_7$. This structural similarity (homologous series) gives rise to the presence of defects along c in some areas of the crystals. One example is displayed in the HRTEM image of Fig. 7, taken from a crystal of the CT- $MgTm_2S_4$ phase along the [310] orientation.

The observed defects can be considered to be different CT phases intergrowth along c. Their width can be measured in the image and is very close to the c parameter of other possible CT phases, such as $Mg_3Tm_8S_{15}$ (twin sequence (4,4,4,3) and $c \sim 2.3$ nm) and $Mg_2Tm_6S_{11}$ (twin sequence (4,4,3,4,4,3) and $c \sim 3.4$ nm), similar to those observed in the Mg–Yb–S and Mn–Er–S systems [11,18]. However, the complex contrast of the HRTEM images and the important influence on it of defocus and crystal thickness [27] raise doubts in the identification of the nature of the defects. In order to get more information about these CT phases, STEM-HAADF images were acquired. These images are formed using electrons scattered at high angles allowing for easier qualitative interpretation [28]. Besides, the observed contrast is very sensitive to the atomic number (Z-contrast imaging). The radial Wiener filtered STEM-HAADF image displayed in Fig. 8 was acquired from a crystal of the CT- $MgTm_2S_4$ sample and shows an area with

defects. The contrast of the image is dominated by the Tm atom positions (Tm presents the highest Z number). The brightest ones correspond to the trigonal prisms (occupied exclusively by Tm atoms), whereas the intensity of the octahedra is lower since those positions are occupied at random by Mg and Tm atoms (lower average Z). The areas between the defects present the CT- $MgTm_2S_4$ -type structure; with two octahedra between each trigonal prism around the twin plane (see Fig. 4). The defects present the (3) twin slab sequence (marked with red arrows in the image of Fig. 8) with one octahedron between two trigonal prisms. The higher intensity of the column of the octahedron between the two prisms indicates an enrichment of these atomic columns with Tm.

Therefore, the Z-contrast images indicate that the disorder in the crystal is originated by the formation of (3) twin sequence defects (rich in Tm), randomly distributed in the matrix of the (4,4) sequence of the CT- $MgTm_2S_4$ phase. However, some possible new CT phases are suggested by the position of the defects. The distances between two (3) slab sequence defects along the [001] direction are marked in Fig. 8. Two consecutive CT- $Mg_3Tm_8S_{15}$ ($c=2.2$ nm) unit cells can be observed together with new possible CT phase with the sequence (4,4,4,4,4,4,3) and $c=4.8$ nm, which would correspond to the composition CT- $Mg_5Tm_{12}S_{23}$ ($MgTm_4S_7 + 4xMgTm_2S_4$).

4. Conclusions

In this work we are presenting the structure evolution in the $MgS-Tm_2S_3$ solid solution as the Tm content increases. The generation of cation vacancies in the MgS matrix is accommodated in the NaCl-type matrix at low Tm content, generating hexagonal clusters made of octahedrally coordinated cations with a vacancy in the center [9,29]. This short-range ordering model accounts for the presence of scattered diffuse intensity around the Bragg maxima in the SAED patterns. As the Tm and vacancy content increases in the solid solution, these clusters tend to condense into the spinel-type structure, who shares the same basic framework as the NaCl-type, i.e., the atacamite structure. We have observed that this structural transition gives rise to crystal with both intergrowth structures.

When $x \geq 0.75$, i.e. $MgTm_2S_4$ stoichiometry, we observed and characterized CT phases, which can also be understood as derived from the NaCl-type structure. Since this type of structures form a homologous series (sharing a and b crystal parameters), local concentration variations can easily generate extended defects along c in the crystals. STEM-HAADF images show the presence of Tm-rich (3) slab sequence defects. The position of these defects in the CT-matrix can be considered to be at random, but it suggests the possible existence of stable CT phases in the $MgS-Tm_2S_3$ system with different ordered twin slabs sequence, i.e., different c parameter and different composition to the ordered ones presented in this work (CT- $MgTm_2S_4$ and CT- $MgTm_4S_7$). Therefore, these observations suggest the possible exploration of the synthesis and structural characterization of new CT-phases in this system.

Acknowledgements

The authors would like to thank the financial support through the projects with references S2013/MIT-2753 (Comunidad de Madrid) and MAT2013-44964-R (MEyC).

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2015.06.017>.

References

- [1] J. Flahaut, Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths, in: K. Gschneider, L. Eyring (Eds.), North-Holland, Amsterdam, 1979, p. 1.
- [2] J.K. Burdett, J.F. Mitchell, Prog. Solid State Chem. 23 (1995) 131.
- [3] J. Flahaut, L. Domange, M. Patrie, Comptes Rendus Acad. Sci. 251 (1960) 2535.
- [4] M. Patrie, J. Flahaut, Comptes Rendus Acad. Sci. 264 (1967) 395.
- [5] R.L. Withers, L.C. Otero-Díaz, J.G. Thompson, J. Solid State Chem. 111 (1994) 282.
- [6] Z. el Fadli, P. Lemoine, A. Tomas, F. Bozon-Verduraz, M. Guittard, Mater. Res. Bull. 30 (1995) 671.
- [7] M.D. Hernández-Alonso, A. Gómez-Herrero, A.R. Landa-Cánovas, A. Durán, F. Fernández-Martínez, L.C. Otero-Díaz, J. Alloy. Compd. 323–324 (2001) 297.
- [8] M. Patrie, J. Flahaut, L. Domange, Comptes Rendus Acad. Sci. 258 (1964) 2585.
- [9] E. Urones-Garrote, A. Gómez-Herrero, A.R. Landa-Cánovas, R.L. Withers, L. C. Otero-Díaz, Chem. Mater. 17 (2005) 3524.
- [10] R.L. Withers, E. Urones-Garrote, L.C. Otero-Díaz, Philos. Mag. 87 (2007) 2807.
- [11] E. Urones-Garrote, A. Gómez-Herrero, A.R. Landa-Cánovas, L.C. Otero-Díaz, Eur. J. Inorg. Chem. 7 (2006) 1436.
- [12] S. Andersson, B.G. Hyde, J. Solid State Chem. 9 (1974) 92.
- [13] B.G. Hyde, S. Andersson, M. Bakker, C.M. Plug, M. O'Keeffe, Prog. Solid State Chem. 12 (1979) 273.
- [14] G. Ferraris, E. Makovicky, S. Merlino, Crystallography of Modular Materials, Oxford University Press, Oxford, 2004.
- [15] M. Bakker, B.G. Hyde, Philos. Mag. A 38 (1978) 615.
- [16] A. Tomas, R. Chevalier, P. Laruelle, B. Bachet, Acta Crystallogr. Sect. B 32 (1976) 3287.
- [17] P. Vaqueiro, I. Szekoda, R.D. Sánchez, A.V. Powell, Inorg. Chem. 48 (2009) 1284.
- [18] A.R. Landa-Cánovas, L.C. Otero-Díaz, Aust. J. Chem. 45 (1992) 1473.
- [19] A.R. Landa-Cánovas, L.C. Otero-Díaz, Solid State Ionics 63–65 (1993) 378.
- [20] Y. Zhang, H.F. Franzen, B. Harbrecht, J. Less-Common Met. 166 (1990) 135.
- [21] S.V. Borisov, N.V. Podberezskaya, N.V. Pervukhina, S.A. Magarill, J. Struct. Chem. 39 (1998) 543.
- [22] F. Goutenoire, V. Caignaert, M. Hervieu, C. Michel, B. Raveau, J. Solid State Chem. 114 (1995) 428.
- [23] P. Berastegui, S. Eriksson, S. Hull, F.J. García-García, J. Eriksen, Solid State Sci. 6 (2004) 433.
- [24] S.V. Borisov, S.A. Magarill, N.V. Pervukhina, Struct. Chem. 23 (2012) 977.
- [25] J.B. Parise, B.G. Hyde, Acta Crystallogr. C42 (1986) 1277.
- [26] B.G. Hyde, S. Andersson, Inorganic Crystal Structures, Wiley, New York, 1989.
- [27] D.B. Williams, C.B. Carter, Transmission Electron Microscopy, Springer, New York, 2009.
- [28] P.D. Nellist, in: P. Hawkes, J.C.H. Spence (Eds.), Scanning-Transmission Electron Microscopy, in Science of Microscopy, Springer, New York, 2007.
- [29] M. Bakker, C.M. Plug, J. Solid State Chem. 37 (1981) 49.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Solid State Sciences

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ssscie

Stabilization of the γ form of the rare earth sesquisulfides at lower temperature by doping with Calcium

E. Urones-Garrote^{a,*}, D. Ávila-Brande^b, R. Varadé-López^b, F. Fernández-Martínez^c, L.C. Otero-Díaz^b

^a Centro Nacional de Microscopía Electrónica, Universidad Complutense, E-28040 Madrid, Spain

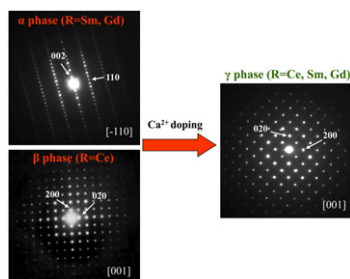
^b Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, E-28040 Madrid, Spain

^c Departamento de Química Industrial y Polímeros, E.U. Ingeniería Técnica Industrial, Universidad Politécnica de Madrid, E-28012 Madrid, Spain

HIGHLIGHTS

- Stabilization of the γ -phase of rare earth sesquisulfides at 900 °C by Ca doping.
- Microstructure characterization with TEM and associated techniques.
- Cation vacancies in crystal structures can be the key for γ -phase stabilization.
- Color properties are evaluated according to Ca content.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 October 2011

Received in revised form

17 April 2012

Accepted 23 April 2012

Available online 2 May 2012

Keywords:

Rare earth metal sulfides
Transmission electron microscopy
Electron diffraction
Crystal structure
Color properties

ABSTRACT

The preparation of several samples forming a solid solution that can be formulated as $\text{Ca}_{(3/2)y}\text{R}_{2-y}\square_{0.25-(1/2)y}\text{S}_3$ ($\text{R} = \text{Ce, Sm, Gd}$) ($0 \leq y \leq 0.30$) is reported, together with their structural characterization, mainly through transmission electron microscopy. The introduction of Ca^{2+} into the rare earth metal sesquisulfide matrix stabilizes the γ form phase at 900 °C. This effect can be related to the non-stoichiometric nature of this phase, $\text{R}_{3-x}\square_x\text{S}_4$, because the introduction of Ca^{2+} requires the elimination of cation vacancies from the structure: $2\text{R}^{3+} + \square \rightarrow 3\text{Ca}^{2+}$ ($\text{R} = \text{rare earth metal}$; $\square = \text{cation vacancies}$). However, a NaCl-type solid solution is formed for $\text{R} = \text{Eu}$, formulated as $\text{Eu}_{1-y}\text{Ca}_y\text{S}$. Well-ordered crystals are found in every sample, as it is revealed by transmission electron microscopy images and diffraction patterns. The color properties of the samples have been evaluated with reflectance spectra in the visible range and with $L^*a^*b^*$ coordinates.

© 2012 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

1. Introduction

The main interest in the study of the rare earth metal sulfides lies in their complex structural chemistry and in the related physical properties [1]. Several different structure types occur and non-

stoichiometry and polymorphism are quite common. In the case of the lanthanides sesquisulfides from La to Dy, three structures have been reported. The A or α - Gd_2S_3 -type [2] is stable below 900 °C, presenting orthorhombic symmetry with $Pnma$ space group. It can also be described as the anti- Cr_3C_2 type structure [3]. The B or β -type of the rare earth metal sesquisulfides, with $\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ -type structure [4], is stable between 900 and 1200 °C, with tetragonal symmetry ($I4_1/acd$ space group). It is currently accepted that it consists of a solid solution $\text{R}_{10}\text{S}_{15-x}\text{O}_x$ (R : rare earth element), where $x = 0$ only in the case of $\text{R} = \text{La}$ (β - La_2S_3) [5]. The structure is very complex and its description, together with the actual chemical

* Corresponding author. Tel.: +34 913944192; fax: +34 913944191.

E-mail addresses: esteban.urnes@pdi.ucm.es (E. Urones-Garrote), avilad@quim.ucm.es (D. Ávila-Brande), rebeca.varade@estumail-ucm.es (R. Varadé-López), francisco.fernandezm@upm.es (F. Fernández-Martínez), carlos1@quim.ucm.es (L.C. Otero-Díaz).

Table 1

Refined unit cell parameters from XRPD data (α -phase: Gd_2S_3 -type structure; β -phase: $\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ -type structure; γ -phase: Th_3P_4 -type structure). The average EDS composition from 10 different crystals is included in each case (marked with *).

Unit cell parameters (nm)			
R	y = 0	y = 0.10	y = 0.30
Ce	a = 1.52326(8) c = 2.0096(1) β -phase	a = 0.8627(5) γ -phase *Ca _{0.11(3)} Ce _{1.93(2)} S ₃	a = 0.8604(6) γ -phase *Ca _{0.27(3)} Ce _{1.82(2)} S ₃
Nd	a = 0.74406(2) b = 0.40288(1) c = 1.55212(4) α -phase	a = 0.85282(8) γ -phase *Ca _{0.097(9)} Nd _{1.94(1)} S ₃	a = 0.8529(2) γ -phase *Ca _{0.34(8)} Nd _{1.77(5)} S ₃
Sm	a = 0.7387(2) b = 0.39762(8) c = 1.5372(4) α -phase	a = 0.8464(4) γ -phase *Ca _{0.11(5)} Sm _{1.92(3)} S ₃	a = 0.8429(3) γ -phase *Ca _{0.39(5)} Sm _{1.74(3)} S ₃
Eu	a = 0.5968(2) NaCl-type	a = 0.5958(3) NaCl-type *Ca _{0.07(1)} Eu _{0.93(1)} S	a = 0.5936(3) NaCl-type *Ca _{0.16(3)} Eu _{0.84(3)} S
Gd	a = 0.7339(2) b = 0.39354(6) c = 1.5288(3) α -phase	a = 0.8407(2) γ -phase *Ca _{0.10(1)} Gd _{1.93(1)} S ₃	a = 0.8431(2) γ -phase *Ca _{0.43(2)} Gd _{1.71(1)} S ₃

composition, still offers some controversies [6,7]. The C or γ - R_2S_3 type, which presents a defect Th_3P_4 -type structure [8], is stable above 1200 °C and presents cubic symmetry ($I\bar{4}3d$ space group). This non-stoichiometric phase actually occurs in the composition range between R_2S_3 (or $\text{R}_{8/3}\square_{1/3}\text{S}_4$, where \square = cation vacancy) and R_3S_4 , formulated as $\text{R}_{3-x}\square_x\text{S}_4$, without vacancy ordering in the cation sublattice (between vacancies and metal atoms). A deep description of this complex structure can be found in Ref. [3]. It has been extensively studied due to its interesting magnetic and electric properties (such as superconductivity below 8 K) [1]. The optical and color characteristics of γ - Ce_2S_3 have gathered important attention due to its application as an environment-friendly red pigment for plastics and paints [9] (free of heavy transition metals, such as Pb and Cd), patented by Rhodia company. In order to optimize the production of this compound, several strategies to stabilize the γ phase at lower temperatures have been reported. The most successful have been the doping with heavy rare earth metals [10,11], the synthesis with several different precursors [12] and the doping with alkali metals [13]. The preparation of the CaS – Nd_2S_3 solid solution, which can be formulated as $\text{Ca}_{(3/2)y}\text{Nd}_{2-y}\square_{0.25-(1/2)y}\text{S}_3$ ($0 \leq y \leq 0.5$), stabilizes the γ phase at low Ca^{2+} contents [14]. The formal charge balance in this solid solution is the following: $2\text{R}^{3+} + \square \rightarrow 3\text{Ca}^{2+}$, where the cation vacancies present in the

Th_3P_4 -type structure of the γ form are consumed as the Ca^{2+} concentration is increased. This stabilization effect is expected to occur with the rest of the light lanthanides as well. In this sense, the main objective of this work is the synthesis of $\text{Ca}_{(3/2)y}\text{R}_{2-y}\square_{0.25-(1/2)y}\text{S}_3$ solid solutions with different rare earth elements and their structural and micro-structural characterization. Besides, the color properties of the final compounds will be also evaluated in order to correlate the Ca^{2+} content with the color quality, since they can be considered as potential inorganic pigments for plastics and paints.

2. Materials and methods

2.1. Preparation of the samples

Several samples belonging to the solid solution $\text{Ca}_{(3/2)y}\text{R}_{2-y}\square_{0.25-(1/2)y}\text{S}_3$, with $\text{R} = \text{Ce}$, Sm and Gd , and to the solid solution $\text{Eu}_{1-y}\text{Ca}_y\text{S}$, for $\text{R} = \text{Eu}$, were prepared from the corresponding nitrates, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{R}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The precursors were placed in graphite crucibles inside a tubular reactor and treated under a flow of H_2S (5% in Ar) (50 cm³/min) and Ar (30 cm³/min) bubbling through CS_2 . The reaction temperature was kept at 600 °C for 2 h and, after cooling and grinding, a second treatment was performed at 900 °C for 6 h. In both cases, the reactor was cooled down to room temperature by switching off the furnace under Ar to avoid oxidation effects. The nominal compositions were in the range $0 \leq y \leq 0.30$, see details in Table 1 (the sample with $\text{R} = \text{Nd}$ [14] has been included for comparison).

2.2. Characterization

X-ray powder diffraction (XRPD) data were collected with a Siemens D5000 diffractometer ($\text{CuK}\alpha_1$ radiation, $\lambda = 0.15406$ nm) in the range $5 \leq 2\theta \leq 80$. Scanning electron microscopy (SEM) micrographs were acquired with a JEOL JSM 6335F, operating at 10 kV of acceleration voltage. Specimens for transmission electron microscopy (TEM) observations were obtained from suspensions of the corresponding samples ultrasonically dispersed in butanol. One drop of the dispersion was placed on a Cu grid covered with a holey carbon film. TEM observations were performed with a Philips CM200FEG, operating at 200 kV of acceleration voltage, which is fitted with an EDAX-DX4 microanalysis system for energy-dispersive spectroscopy (EDS) measurements. For high-resolution TEM (HRTEM), a JEOL JEM3000F was used, operating at 300 kV of acceleration voltage and with a point resolution of 0.17 nm. Reflectance spectra and color coordinates were obtained with a Luci-100 spectrometer (viewing geometry $d/8^\circ$, 10° standard

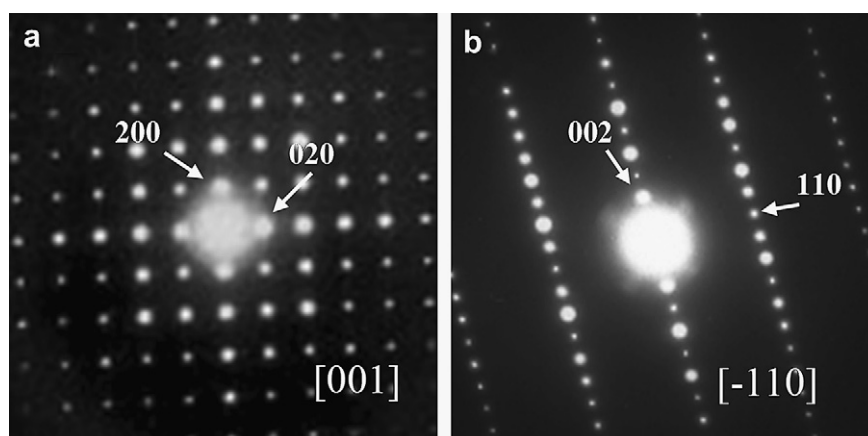


Fig. 1. SAED patterns corresponding to samples with $y = 0$: (a) $\text{Ce}_{10}\text{S}_{15-x}\text{O}_x$ (β phase); (b) Gd_2S_3 (α phase).

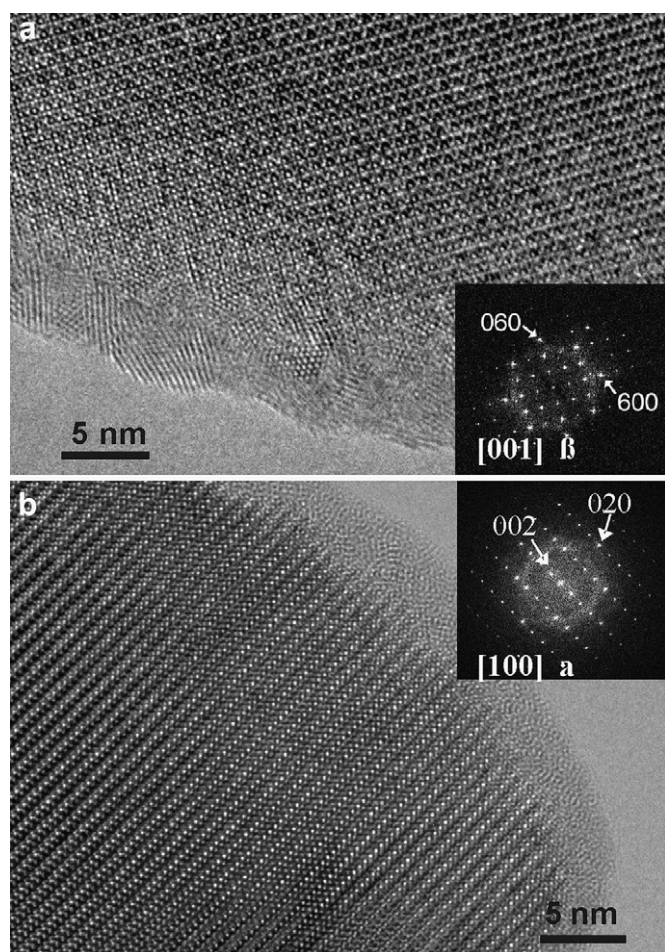


Fig. 2. HRTEM images from well-ordered crystals corresponding to: (a) β - $\text{Ce}_{10}\text{S}_{15-x}\text{O}_x$ sample; (b) α - Sm_2S_3 sample. The Fast-Fourier transforms of each image are included as insets.

observer and D₆₅ illuminant) in the visible range ($\lambda = 380$ – 720 nm).

3. Results and discussion

3.1. Structural studies

The nature of the prepared samples was identified by means of TEM and XRPD data. The initial unit cell parameters were

determined from its electron diffraction patterns, and then they are refined using X-ray powder data. The refined parameters of $R = \text{Ce}$, Sm , Eu and Gd are included in Table 1 (the previously reported values of $R = \text{Nd}$ [14] are included here as comparison). For Ca doped ($y > 0$) compounds of Ce , Sm and Gd the samples present the Th_3P_4 -type structure, even at low Ca^{2+} concentrations (see average semi-quantitative EDS compositions included in Table 1). Therefore, the introduction of Ca^{2+} cations in the R_2S_3 matrix induces an effective stabilization of the γ phase at 900°C (well below the standard stability temperature of 1200°C , as commented in the Introduction section). The EDS measured compositions are slightly below the nominal ones in all the cases, due to the residual presence of CaS crystals detected in the samples with TEM observations.

The charge balance of this solid solution can be described as $2\text{R}^{3+} + \square \rightarrow 3\text{Ca}^{2+}$. Therefore, the introduction of Ca^{2+} in the R_2S_3 matrix implies the elimination of cation vacancies from the cation sublattice. As it is shown in Table 1, the samples with $y = 0$ and $R = \text{Sm}$, Gd presents the α -type structure; when $R = \text{Ce}$, it adopts the β phase, as also reported in Ref. [15]. The cation sublattice of both of these structure types does not contain available cation vacancies with the appropriate size to accommodate Ca^{2+} , so that the substitution described above requires the existence of those vacancies in order to be occupied by extra Ca^{2+} cations. As described in the Introduction section, the γ phase is non-stoichiometric and exists in a wide composition range with presence of cation vacancies, formulated as $\text{R}_{3-x}\square_x\text{S}_4$, so that it is capable of accepting extra cations in its structure (occupying eight-fold bisdisphenoidal coordination sites [8]). Therefore, the stabilization of this phase at 900°C by the introduction of Ca^{2+} is directly related to the crystal structures of the rare earth metal sesquisulfides.

The lattice parameters of the samples with different Ca^{2+} content and same R cation do not change in a relevant way, as it can be observed in Table 1, even though the ionic radii of Ca^{2+} (0.126 nm) and R^{3+} in eight-fold coordination are different [16]. A significant decrease in the lattice parameter should be expected in the case of $R = \text{Ce}$, since $\text{Ce}^{3+}(\text{VIII})$ ionic radius (0.1283 nm) is bigger than the one for Ca^{2+} . On the other hand, a significant increase in the parameter is expected in the other cases, since their ionic radii are smaller than Ca^{2+} one: $\text{Nd}^{3+}(\text{VIII}) = 0.1241$ nm; $\text{Sm}^{3+}(\text{VIII}) = 0.122$ nm; $\text{Gd}^{3+}(\text{VIII}) = 0.120$ nm. Therefore, a possible explanation of this effect could be that the elimination of cation vacancies associated with the increasing Ca^{2+} concentration partially compensates for the unit cell parameter variations, resulting in a non-linear change in these solid solutions. A previous work dealing with γ - Nd_2S_3 [17] reports the same effect in the Nd_2S_3 – Nd_3S_4 composition range and between Nd_2S_3 and CaNd_2S_4

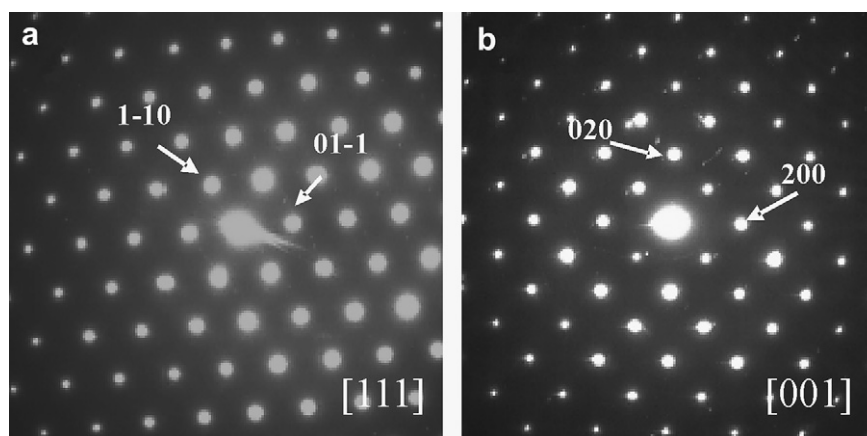


Fig. 3. SAED patterns corresponding to the γ phase: (a) $R = \text{Sm}$, $y = 0.10$; (b) $R = \text{Gd}$, $y = 0.30$.

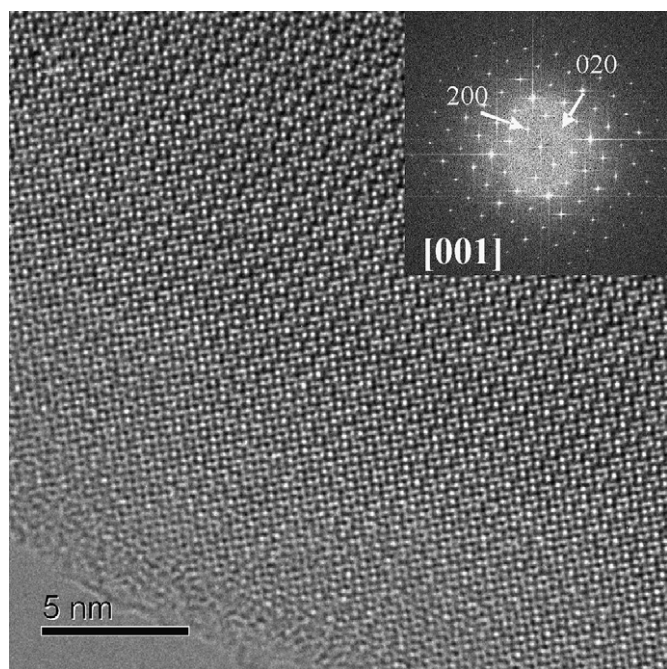


Fig. 4. (a) HRTEM image along the [001] orientation and corresponding Fast-Fourier transform (inset) of the γ -phase from a crystal of the sample with $R = \text{Ce}$ and $y = 0.30$.

(the lattice parameter only dilates 0.1%). When comparing the different solid solutions a decrease in the unit cell parameter is observed from $R = \text{Ce}$ to $R = \text{Gd}$ due to the lanthanide contraction effect [18].

TEM characterizations of the samples with $y = 0$ indicate that they consist of well-ordered crystalline samples as it is shown in the selected-area electron diffraction (SAED) patterns of Fig. 1 (absence of any extra spots or diffuse scattering phenomena), which is also confirmed with HRTEM imaging (see Fig. 2), where no extended defects are observed. The introduction of Ca^{2+} cations ($y > 0$) do not generate extra order effects, as it is shown in Fig. 3, where the SAED patterns correspond to crystals with γ -type structure. The absence

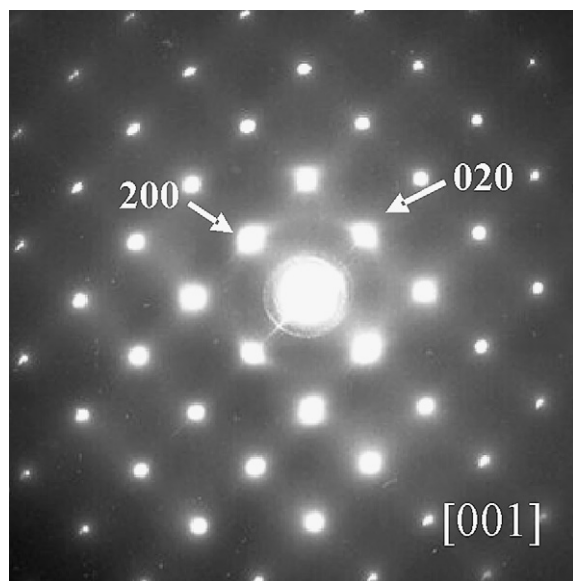


Fig. 5. SAED pattern corresponding to the $\text{Eu}_{1-y}\text{Ca}_y\text{S}$ system, with $y = 0.30$. Note the diffuse scattered intensity between the Bragg spots.

of structured diffuse scattered intensity in the patterns also rules out the existence of short-range order in the cation sublattice [19]. This is further confirmed with the corresponding HRTEM image along the [001] orientation and the Fast-Fourier Transform (FFT) inset included in Fig. 4, where the contrast is characteristic of a crystal without extended defects in the structure.

The samples with $R = \text{Eu}$ display a different structural behavior. The product with $y = 0$ presents the NaCl-type structure, identified as EuS , where the rare earth metal cation has 2+ oxidation state. The sesquisulfide Eu_2S_3 has not been prepared so far to the best of our knowledge, although the Eu_3S_4 compound exists [1], with mixed valence state for Eu . The introduction of Ca^{2+} generates a NaCl-type solid solution, where the lattice parameter decreases as the Ca content is increased, since its ionic radius in octahedral coordination state is smaller than Eu^{2+} one (0.128 nm) [15] (see Table 1). This system can be formulated as $\text{Eu}_{1-y}\text{Ca}_y\text{S}$, with $0 \leq y \leq 0.30$. The Ca content, measured with EDS, is always below the nominal composition values, since remains of CaS are found in the samples. The SAED patterns from the samples with $y > 0$ show diffuse scattered intensity between the Bragg spots, as it can be observed in Fig. 5. This is associated to short-range order effects [19] in the cation sublattice between Eu^{2+} and Ca^{2+} ions, suggesting that they do not dispose totally at random and that this is a starting point for a possible ordered superstructure. The mottled contrast in the HRTEM image along the [001] orientation shown in Fig. 6 confirms this effect too. Anyway, possible relaxation effects cannot be ruled out as the source of this diffuse scattering.

SEM studies were performed in order to observe the shape and size of the particles in each sample (Fig. 7). All the samples present particles with molten-like appearance, typical for sulfides prepared from nitrates under H_2S flows [14,15,20]. The average particle size is in the range 0.35–2.0 μm , except in the case where $R = \text{Sm}$, with a smaller average size (range between 0.1 and 1.0 μm). On the other hand, the samples with $R = \text{Eu}$, which present the NaCl-type structure, display particles with polygonal-like shape and a size range between 0.30 and 1.5 μm .

3.2. Color properties

As it was described in the introduction section, the rare earth sulfides present interesting color characteristics and possible

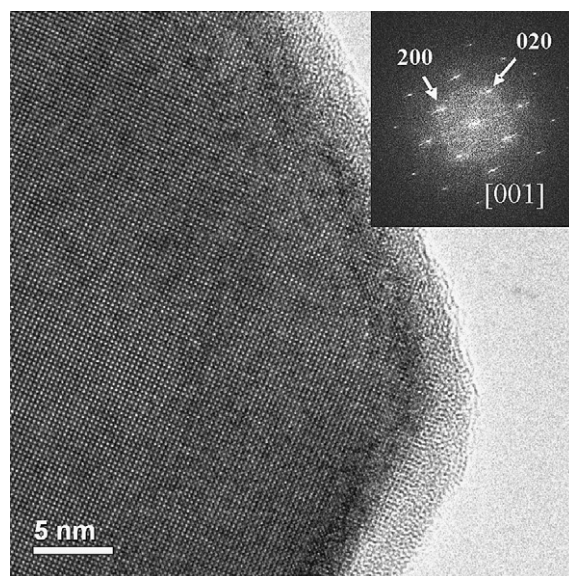


Fig. 6. HRTEM image of a crystal from the $\text{Eu}_{1-y}\text{Ca}_y\text{S}$ system ($y = 0.30$).

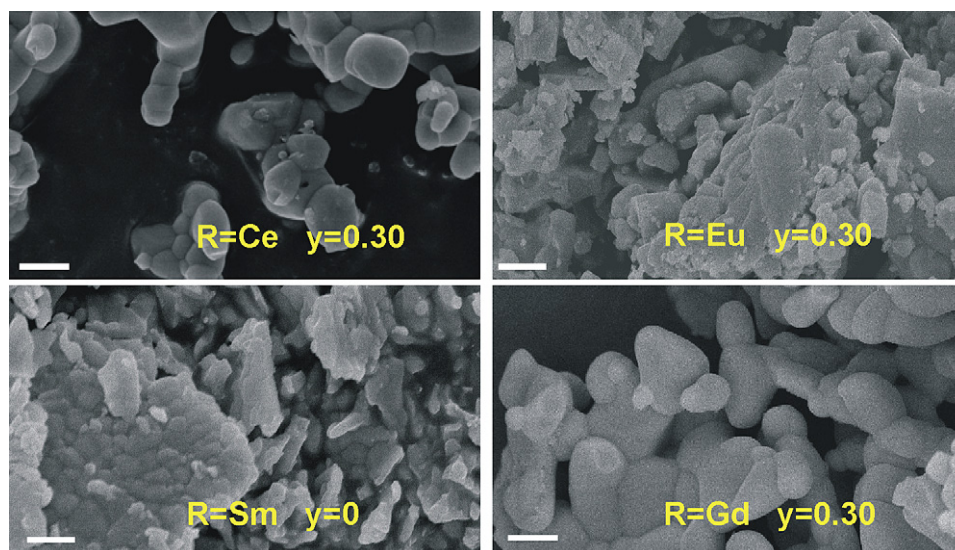


Fig. 7. Representative SEM micrographs from different samples studied in this work. The bar indicates 1 μm .

applications as environment-friendly pigments in paints and plastics. Hence, the color characteristics of the systems introduced in this work have been studied through diffuse reflectance spectra [21] in the visible region, which are displayed in Fig. 8. The color coordinates can be extracted from these spectra in order to characterize the color characteristics in an objective way. Employing the CIELAB color space we can define three coordinates: L^* is the luminosity or lightness (0 black, 100 white), a^* and b^* are the chromatic coordinates ($+a^*$ red, $-a^*$ green, $+b^*$ yellow and $-b^*$ blue). Table 2 contains the color coordinates of the systems studied in this work together with the $R = \text{Nd}$ case as comparison [14]. All samples with $R = \text{Eu}$ display black color, characterized by the wide absorption band along most of the visible region shown in the corresponding reflectance spectra of Fig. 8. The a^* and b^* coordinates are close to zero and the L^* value is quite low. The rest of the

samples present red color if $y = 0$, with different shade depending on the nature of the rare earth cation. The purest red color is obtained when $R = \text{Ce}$ according to the color coordinates values (higher a^* coordinate). The introduction of Ca^{2+} in the rare earth sesquisulfide matrix induces color variations in all the samples, except in the $R = \text{Eu}$ case, as described before. When $R = \text{Ce}$, the growing Ca^{2+} content enhances the color properties as the increasing a^* and b^* coordinates indicate. This effect is opposite to the work by Eastman et al. [22], where a better color quality is measured in the Ce–S system when there is a higher content of vacancies. A color change from red to green is observed when $R = \text{Nd}$ and Sm, directly related to the structure type transition. However, when $R = \text{Gd}$ the samples color evolve from red for $y = 0$, to good quality orange for $y = 0.10$ and finally to dark green for $y = 0.30$.

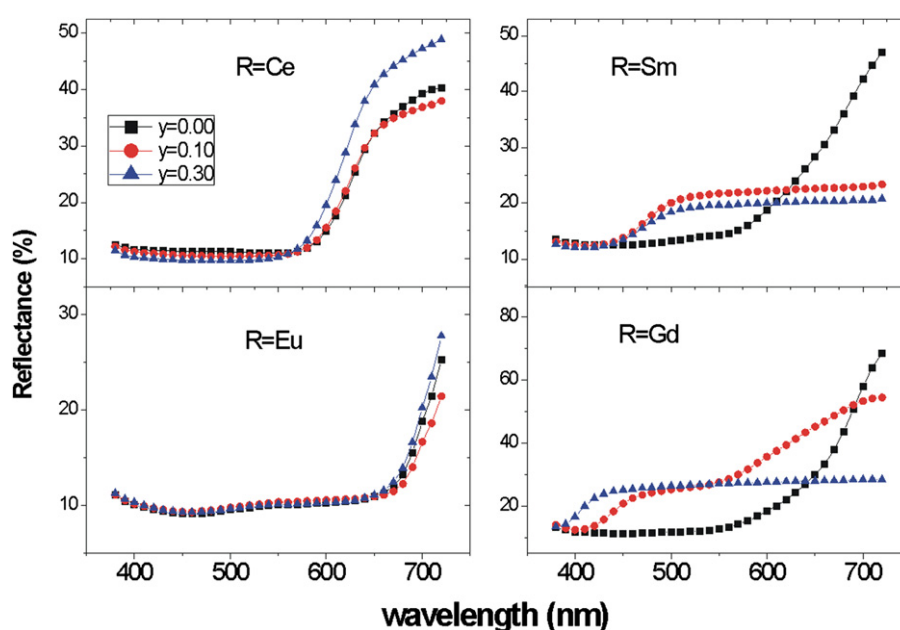


Fig. 8. Diffuse reflectance spectra within the visible range from the different systems described in this work.

Table 2

Color coordinates $L^*a^*b^*$ (CIELAB space) corresponding to the samples studied in this work.

Color coordinates			
R	y = 0	y = 0.10	y = 0.30
Ce	$L^* = 42.67$	$L^* = 42.34$	$L^* = 43.77$
	$a^* = 14.12$	$a^* = 15.65$	$a^* = 23.21$
	$b^* = 4.37$	$b^* = 5.90$	$b^* = 10.93$
Nd	$L^* = 44.63$	$L^* = 56.41$	$L^* = 58.04$
	$a^* = 8.48$	$a^* = -2.52$	$a^* = -4.24$
	$b^* = 6.12$	$b^* = 13.13$	$b^* = 9.97$
Sm	$L^* = 46.52$	$L^* = 53.11$	$L^* = 50.91$
	$a^* = 9.82$	$a^* = -2.79$	$a^* = -2.45$
	$b^* = 7.59$	$b^* = 13.81$	$b^* = 11.40$
Eu	$L^* = 37.87$	$L^* = 38.29$	$L^* = 37.96$
	$a^* = 0.92$	$a^* = 0.70$	$a^* = 0.91$
	$b^* = 2.25$	$b^* = 2.39$	$b^* = 1.98$
Gd	$L^* = 45.07$	$L^* = 61.24$	$L^* = 58.95$
	$a^* = 13.21$	$a^* = 7.38$	$a^* = -0.25$
	$b^* = 8.20$	$b^* = 15.68$	$b^* = 3.60$

4. Conclusions

In this work we have prepared and characterized several samples in the solid solution formulated as $\text{Ca}_{(3/2)y}\text{R}_{2-y}\square_{0.25-(1/2)y}\text{S}_3$ ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}$). We have observed the stabilization of the γ form of the lanthanide sesquisulfides at 900 °C, well below its reported existence temperature ($T > 1200$ °C [1]), except when $\text{R} = \text{Eu}$, where a NaCl-type phase was observed in every case ($\text{Eu}_{1-y}\text{Ca}_y\text{S}$). This stabilization can be attributed to crystal chemistry effects, since the doping of the sesquisulfides with Ca^{2+} cations requires the consumption of cation vacancies of the adequate size, which are only available in the non-stoichiometric γ phase structure ($\text{R}_{3-x}\square_x\text{S}_4$). Therefore, the introduction of low Ca^{2+} quantities (see Table 1) is enough to stabilize the γ -phase.

The color characteristics of these samples, evaluated with reflectance spectra and the corresponding color coordinates, are also directly related with the phase transitions from α or β -type into γ -type. The increasing Ca^{2+} content only has an influence in the color shade except when $\text{R} = \text{Gd}$, where a gradual transition from red ($y = 0$) to green ($y = 0.30$) is found. Since some rare earth metal

sesquisulfides are used as industrial pigments in plastics and paints, the doping of these compounds with a relatively low amount of Ca^{2+} can be a useful method to optimize the production of γ phase compounds with high color quality at lower temperatures.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the financial support from the project with reference MAT2010-19460.

References

- [1] J. Flahaut, in: K.A. Gschneider, L. Eyring (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 4, 1979, pp. 1–88 North-Holland, Amsterdam.
- [2] C.T. Prewitt, A.W. Sleight, Inorg. Chem. 7 (1968) 1090–1093.
- [3] B.G. Hyde, S. Andersson, Inorganic Crystal Structures, Wiley, New York, 1989, p. 254.
- [4] P. Besançon, D. Carré, P. Laruelle, Acta Crystallogr. B 29 (1973) 1064–1066.
- [5] P. Besançon, J. Solid State Chem. 7 (1973) 232–240.
- [6] D. Carré, P. Laruelle, P. Besançon, C.R. Acad. Sci. Paris C 270 (1970) 537–539.
- [7] T. Schleid, F. Lissner, J. Less-Common Met 175 (1991) 309–319.
- [8] W.H. Zachariasen, Acta Crystallogr. 2 (1949) 57–60.
- [9] J.N. Berte, in: H.M. Smith (Ed.), High Performance Pigments, Wiley/VCH, Weinheim, 2002, pp. 27–40.
- [10] F. Marrot, A. Mosset, J.C. Trombe, P. Macaudière, P. Maestro, J. Alloys Compd. 259 (1997) 145–152.
- [11] S. Romero, A. Mosset, J.C. Trombe, P. Macaudière, J. Mater. Chem. 7 (8) (1997) 1541–1547.
- [12] S. Romero, A. Mosset, P. Macaudière, J.C. Trombe, J. Alloys Compd. 302 (2000) 118–127.
- [13] J.C. Trombe, M. Verelst, J. Alloys Compd. 323–324 (2001) 66–69.
- [14] E. Urones-Garrote, F. Fernández-Martínez, A.R. Landa-Cánovas, L.C. Otero-Díaz, J. Alloys Compd. 418 (2006) 86–89.
- [15] E. Urones-Garrote, A. Gómez-Herrero, A.R. Landa-Cánovas, F. Fernández-Martínez, R. Barajas-García, L.C. Otero-Díaz, J. Alloys Compd. 344 (2002) 199–202.
- [16] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A 32 (1976) 751–767.
- [17] J. Flahaut, M. Guittard, M. Patrie, M.P. Pardo, S.M. Golabi, L. Domange, Acta Crystallogr. 19 (1965) 14–19.
- [18] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Wiley, USA, 2005, p. 305.
- [19] R.L. Withers, in: P.W. Hawkes (Ed.), Advances in Imaging and Electron Optics, vol. 152, Academic Press, San Diego, 2008, pp. 303–337.
- [20] E. Urones-Garrote, A. Gómez-Herrero, A.R. Landa-Cánovas, F. Fernández-Martínez, L.C. Otero-Díaz, J. Alloys Compd. 374 (2004) 197–201.
- [21] R. Tilley, Colour and the Optical Properties of Materials, Wiley, Chichester, 2000, p. 17.
- [22] E.D. Eastman, L. Brewer, L.A. Bromley, P.W. Gilles, N.L. Lofgren, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 2248–2250.

S9. Síntesis, caracterización y propiedades de materiales emergentes

ESTUDIO NANOESTRUCTURAL DEL SISTEMA TULIO-AZUFRE

R. Varadé-López¹, D. Ávila-Brandé¹, A. Gómez-Herrero², J.M. Gallardo-Amores¹, L.C. Otero-Díaz¹.

¹ Dpto. de Química Inorgánica I, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n 28040 Madrid; e-mail: rebecca.varade@ucm.es

² Centro Nacional de Microscopía Electrónica, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n 28040 Madrid.

Palabras Clave: Sulfuros, Tierras raras, Polimorfismo, Estructuras complejas, Microscopía Electrónica de Transmisión.

El sistema binario de Tulio-Azufre es singular desde el punto de vista cristaloquímico, presentando fases no sólo con estequiometría variable, sino también abundante polimorfismo. Se conocen 6 polimorfos de la fase Tm_2S_3 . Desde el punto de vista estructural, parece que no existen estructuras infinitamente adaptables, sino regiones de dos fases entre las estequiometrías no sencillas descritas en la bibliografía como $Tm_{15}S_{22}$, Tm_5S_7 y Tm_8S_{11} . [1]

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización estructural de sulfuros obtenidos por tratamiento del $Tm(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ con H_2S/Ar , mediante reacción sólido-gas, en un rango de temperaturas entre 773-1273K; con el objetivo de encontrar fases nuevas, por ejemplo: Tm_8S_9 ($TmS_{1.12}$), Tm_3S_4 ($TmS_{1.33}$), $Tm_{11}S_{15}$ ($TmS_{1.36}$).

Las propiedades de estas fases, podrían ser interesantes para su aplicación en dispositivos de conversión y almacenamiento de energía; ya que algunos calcogenuros de metales de transición y tierras raras presentan propiedades termoeléctricas. [2]

La microscopía electrónica de transmisión y técnicas asociadas resultan fundamentales para el estudio de las fases obtenidas en cada tratamiento térmico; habiéndose detectado intercrecimientos en la fase δ - Tm_2S_3 (G.E. $P2_1/m$) (Fig. 1a) y la presencia de Tm_2S_3 tipo corindón (G.E: R-3c) (Fig. 1b) a 1173K. Por otro lado, la transformación de la fase de δ - Tm_2S_3 a 30 kbar de presión y 1373K de temperatura conduce a la aparición del polimorfo ortorrómbico con estructura tipo U_2S_3 (G.E. $Pnma$) (Fig. 1c).

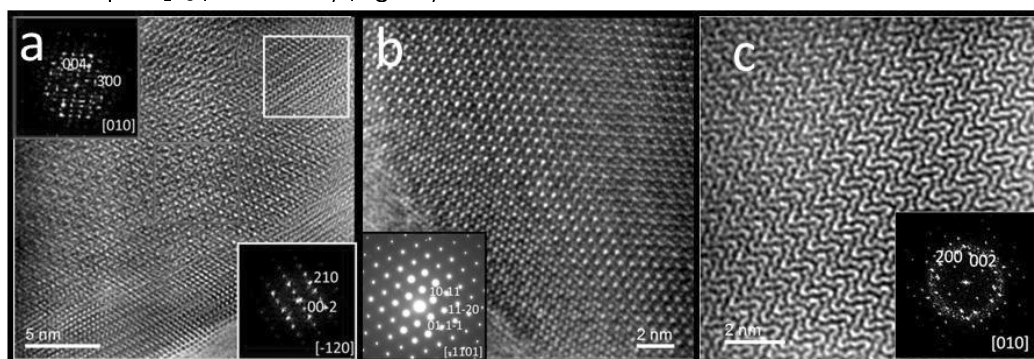


Figura 1: a) HRTEM y FFT del intercrecimiento de la fase δ - Tm_2S_3 en dos orientaciones. b) HRTEM y SAED del Tm_2S_3 tipo corindón c) HRTEM y FFT del Tm_2S_3 tipo U_2S_3 .

Referencias

- [1] S. V. Borisov, S. A. Magarill, N. V. Pervukhina, *J. Struct. Chem.*, **2014**, 55 No. 7, 1232-1251.
- [2] G. Min-Rui, X. Yun-Fei, J. Jun, Y. Shu-Hong, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 2986-3017.

ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DE LOS SULFUROS CUATERNARIOS $\text{Nd}_6\text{Mn}_x\text{□}_{2-x}\text{M}_2\text{S}_{14}$ (M:Al,Ga; □: vacante)

R. Varadé-López¹, D. Ávila-Brandé¹, A. Gómez-Herrero²,

E. Urones-Garrote², L.C. Otero-Díaz²

¹ Dpto. de Química Inorgánica I, Universidad de Complutense de Madrid, Avda Complutense s/n 28040 Madrid; e-mail: rebecca.varade@estumail.ucm.es

² Centro Nacional de Microscopía Electrónica, Universidad Complutense de Madrid, Avda Complutense s/n 28040 Madrid.

Los sulfuros de estequiometría $\text{A}_6\text{B}_2\text{C}_2\text{S}_{14}$ (A: tierra rara, B: catión en coordinación 6 y C; catión en coordinación 4) se pueden describir como una estructura que presenta maclado cíclico a nivel de celda unidad. La celda unidad de estas fases adopta simetría hexagonal (G.E.: P6_3), en la que el catión A se sitúa en el centro de un prisma trigonal biapicado AS_8 , el B en antiprismas trigonales BS_6 que se pueden describir como octaedros ligeramente distorsionados y los cationes C se encuentra en el centro de tetraedros CS_4 [1].

Si las posiciones B de las fases estequiométricas $\text{A}_6\text{B(II)}_2\text{C(IV)}_2\text{S}_{14}$ y $\text{A}_6\text{B(II)}_2\text{C(III)}_2\text{S}_{14}$ se ocupan parcialmente con cationes de mayor estado de oxidación se pueden estabilizar fases en las que ese incremento de carga se compensa mediante la formación de fases con vacantes catiónicas $\text{A}_6(\text{B}_x\text{□}_{2-x})\text{C}_2\text{S}_{14}$ (□ = vacante catiónica) con $x = 1/2, 2/3, 1$ y $4/3$ [2].

Debido a las posibles combinaciones de cationes, y la sustitución de azufre por selenio el número de fases que se pueden postular resulta bastante extenso y con propiedades modulables.

En esta comunicación se presenta la síntesis de dos nuevos sulfuros cuaternarios de estequiometría $\text{Nd}_6\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{2.8}\text{S}_{14}$ y $\text{Nd}_6\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_{14}$. Su caracterización estructural, mediante microscopía electrónica de transmisión en sus diferentes modos (Difracción e imagen) junto a las técnicas espectroscópicas asociadas (XEDS, EELS), confirman la obtención de nuevas fases de simetría hexagonal cuyos parámetros reticulares ($a \sim 0.99$ nm y $c \sim 0.58$ nm) en el grupo espacial P6_3 han sido refinados mediante datos de difracción de rayos X de polvo.

Referencias

- [1] B.G.Hyde, Sten Andersson, *Inorganic Crystal Structures*, (1988), ed Wiley and Sons.
- [2] J. Flahaut, Sulfides, Selenides and Tellurides, in *Handbook on the physics and chemistry of rare earth* (1979), 4, North-Holland publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, pp. 1–88,

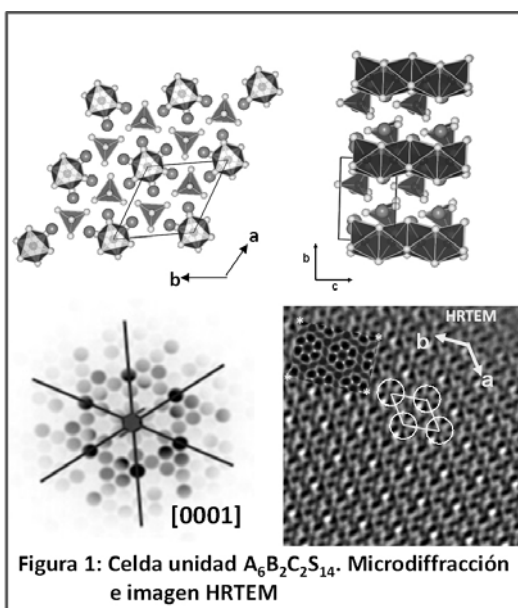


Figura 1: Celda unidad $\text{A}_6\text{B}_2\text{C}_2\text{S}_{14}$. Microdifracción e imagen HRTEM

DETERMINACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA EN EL SISTEMA SULFURO DE MAGNESIO-TULIO MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

R. Varadé-López*, D. Ávila-Brandé, E. Urones-Garrote, L.C. Otero-Díaz

Dpto. de Química Inorgánica I, Universidad de Complutense de Madrid, Avda Complutense s/n 28040 Madrid, tfno: +34 91 9345161; e-mail: rebeca.varade@estumail.ucm.es

Química Inorgánica, Química de Estado Sólido y Cristalografía

Se ha estudiado la relación entre composición y microestructura en el sistema $\text{MgS-Tm}_2\text{S}_3$. En este sistema, que se puede describir mediante la fórmula $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Tm}_{(2x/3)}\square_{(x/3)}\text{S}$, se prepararon las muestras correspondientes a los valores de x : 0.10, 0.20, 0.45, 0.75, 0.80, 0.86, 1.00. La síntesis de los compuestos se llevó a cabo mediante sulfuración de la mezcla estequiométrica de los nitratos precursores. Los estudios de todas estas fases mediante las técnicas de difracción de rayos X de polvo (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM, HRTEM) y microanálisis por dispersión de energías de rayos X (XEDS), indican una evolución estructural al aumentar el contenido en tulio. Las muestras con valores de x inferiores a 0.45 presentan estructura tipo cloruro sódico (Fig 1a). Para x entre 0.45 y 0.75 se observa mezcla del tipo estructural espinela y cloruro sódico (Fig 1b). Por último en las muestras con valores de x igual o superiores a 0.75, se ha observado la formación de fases de maclamiento químico [1] a nivel de celda unidad (Fig 1c,d).

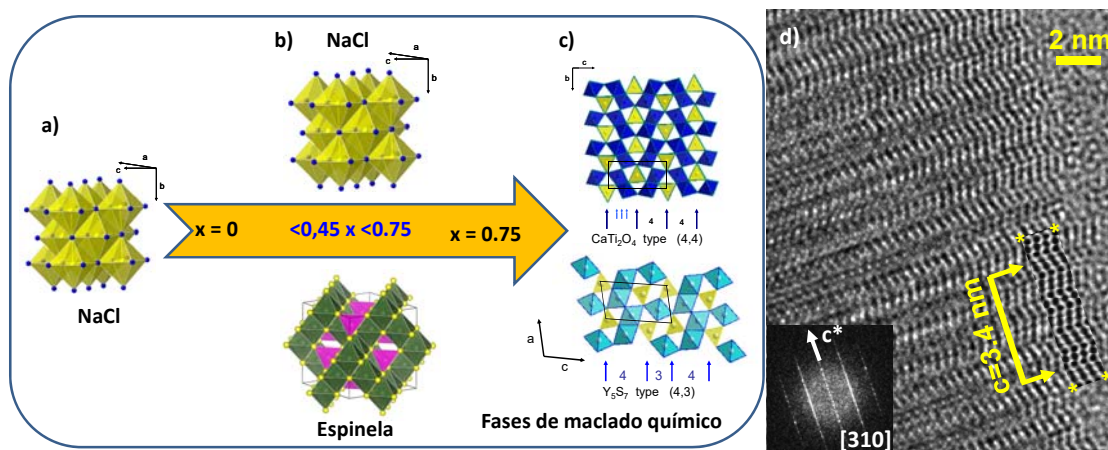


Figura 1: Evolución estructural en el sistema Mg-Tm-S

[1] E. Urones-Garrote, A. Gómez-Herrero, A.R. Landa-Cánovas, L.C. Otero-Díaz Eur. J. Inorg. Chem. (2006), 7, 1436.

FÉ DE ERRATAS

Página 104. Línea 12. En vez de $\text{La}_6\text{Cr}_5\text{S}_{10}$ debería de ser $\text{La}_6\text{Cr}_5\text{S}_{16}$.

Página 104. Línea 15. En vez de Otero-Díaz and Franco 1985 debería de ser Otero Díaz et al. 1985.

Página 146. Línea 4-6. Debería de ser: Otero-Díaz, L.; FitzGerald, J. D.; Williams, T.B. and Hyde B. G. (1985). On the Monoclinic Binary – Layer Compound ‘ LaCrS_3 ’, Acta Cryst. B41, 405-410.